



**Universidade de
Aveiro
2008**

Departamento de Engenharia Cerâmica e
do Vidro

**Ana Daniela Isidoro
Brandão**

**Adesivos de dupla face na indústria de
semicondutores – o caso Qimonda**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais (2º Ciclo), realizada sob a orientação científica do Doutor José Martinho Marques Oliveira, Professor Adjunto da Escola Superior Aveiro-Norte da Universidade de Aveiro e co-orientação da Doutora Marta Ilda Oliveira, Assembly Materials Staff Engineer da Qimonda, em Vila do Conde.

o júri

Presidente

Professor Doutor Mário Guerreiro Silva Ferreira, Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Vogais

Professor Doutor Manuel Fernando Gonçalves Vieira, Professor Associado da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Professor Doutor José Maria da Fonte Ferreira, Professor Associado com Agregação da Universidade de Aveiro

Professor Doutor José Martinho Marques Oliveira, Professor Adjunto da Escola Superior de Design, Gestão e Tecnologia de Produção Aveiro Norte da Universidade de Aveiro (Orientador)

Doutora Marta Ilda de Oliveira, Assembly Materials Staff Engineer da Qimonda em Vila do Conde (Co-orientadora)

agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Martinho Oliveira por todo o apoio, compreensão e disponibilidade. Obrigada pela incansável paciência.

A todos os meus colegas da Qimonda, sem os quais este trabalho não seria possível. Destes destaco Marta Oliveira que como minha co-orientadora e António Barny como facilitador de conhecimentos me ajudaram na construção deste trabalho. E claro, todos os amigos do *Pre Assembly* Paulo Silva, Virgílio Barbosa e Sérgio Martins que, com paciência, sempre responderam às minhas múltiplas questões.

À Qimonda pela cedência dos equipamentos e dos recursos para a realização dos ensaios necessários.

A todos os colaboradores do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro pela sua ajuda, amabilidade e disponibilidade.

Aos meus pais pelos valores que sempre me inculcaram e pelo apoio incondicional.

Aos meus amigos, em especial Joana e Nelson por acreditarem em mim.

palavras-chave

Die attach film, Multi-chip Package, Indústria de Semicondutores, cura por UV.

resumo

O presente trabalho foi realizado na Qimonda Portugal S.A., empresa de produção de semicondutores, em parceria com a Universidade de Aveiro, contribuindo para o aumento de conhecimento sobre adesivos de dupla face, numa aplicação muito específica desta indústria, que são os produtos tipo “Multi Chip Package” (MCP).

Actualmente, o desenvolvimento de novos produtos MCP, através da sobreposição em camadas de vários chips, permite a construção de um *package* com maior capacidade. Este *package* é naturalmente mais complexo e suscita a utilização de materiais de ligação específicos e a adaptação de tecnologias de processamento.

Com base nas observações efectuadas em produção, identificou-se o *Full Cut* como sendo o método de fabrico de produtos do tipo MCP com melhor rendimento, na área *Pre Assembly*, em detrimento do processo por *Half Cut*.

A caracterização do adesivo em questão foi conseguida através da preparação de amostras que simulam as diferentes etapas do processo de fabrico e recorrendo a técnicas analíticas como SEM, FTIR e DSC, com o objectivo de perceber o porquê da diferença de desempenho do mesmo produto quando processado em diferentes tecnologias.

Os resultados obtidos complementam a informação já existente, fornecida pelo fabricante do adesivo e as análises efectuadas apresentam-se consistentes com as observações realizadas em ambiente industrial.

keywords

Die attach film, Multi-chip Package, Semiconductor Industry, UV cure.

abstract

This project was conducted in Qimonda Portugal S.A., a semiconductor producer, in cooperation with the University of Aveiro, adding know-how about double side adhesives, for a particular application such as the "Multi Chip Package" (MCP) products.

Nowadays, developing new MCP products, by stacking dies, allows the construction of a final package with larger capacity. Inherently, products complexity increases and new bonding materials are needed, as also different production methods.

By industrial environment observations, it came to conclusion that Full Cut is the Pre Assembly process with less yield losses for MCP products, when compared to Half Cut process.

Process steps were replicated by sample preparation, in order to better characterize the adhesive. These samples were analysed through techniques as SEM, FTIR and DSC. The goal was to understand why Full Cut shows better results than Half Cut process.

The results achieved were complementary to the data given by the adhesive's supplier. Also the industrial environment observations were corroborated by the analysis done.

Índice

ÍNDICE DE FIGURAS	III
ÍNDICE DE TABELAS	VI
LISTA DE ABREVIATURAS.....	VII
1. PREÂMBULO.....	1
1.1. A Qimonda	1
1.2. O Processo de Fabrico na QPT	2
2. INTRODUÇÃO	7
2.1. Objectivos e metodologia.....	8
2.2. Pre Assembly	9
2.3. Die Bond	11
2.4. MCP e o DAF.....	11
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1. Adesivos	15
3.1.1. <i>Tipos de adesivos</i>	15
3.1.2. <i>Mecanismos de adesão</i>	20
3.2. Adesivos na indústria de semicondutores.....	24
3.2.1. <i>Cura por UV</i>	25
3.2.2. <i>Adesivos para os produtos do tipo MCP</i>	27
3.2.3. <i>Adesivos de dupla face</i>	27
4. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL	31
4.1. Preparação de Amostras no <i>Pre Assembly</i>	31
4.1.1. <i>Half Cut</i>	31
4.1.2. <i>Full Cut</i>	35
4.2. Testes de <i>Die Picking</i>	37
4.3. Microscopia Electrónica de Varrimento	38
4.4. Calorimetria Diferencial de Varrimento	38
4.5. Espectroscopia de Infravermelho	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1. Comportamento do adesivo em <i>Die Picking</i>	39
5.2. Caracterização do adesivo D-DAF	44
5.2.1. <i>Análise por SEM</i>	44
5.2.2. <i>Ensaaios de FTIR</i>	48
5.2.3. <i>Ensaaios de DSC</i>	52

6.	CONCLUSÕES.....	59
6.1.	Sugestões para trabalhos futuros	60
7.	REFERÊNCIAS	61
	ANEXOS.....	67
	Anexo I – Método de medição da força adesiva entre o DAF e a <i>Dicing tape</i>	67
	Anexo II – Calorimetria Diferencial de Varrimento	68
	Anexo III – Espectroscopia de Infravermelho.....	71

Índice de Figuras

Figura 1. Algumas das aplicações dos produtos fabricados na Qimonda AG.	1
Figura 2. Mapa mundial da Qimonda AG.	2
Figura 3. Esquema do processo de <i>Backend</i> desenvolvido na QPT.	3
Figura 4. Representação esquemática da Re-Distribution Layer.	3
Figura 5. Substrato utilizado nos produtos BOC.	4
Figura 6. Leadframe para os produtos TSOP.	4
Figura 7. Produtos BOC.	4
Figura 8. Produtos TSOP.	4
Figura 9. Vista de corte de um produto MCP.	7
Figura 10. Bolacha de silício de 200mm após o processo de <i>Pre Assembly</i> , com os chips já individualizados.	9
Figura 11. Representação esquemática da sequência de operações para os processos: a) <i>Full Cut</i> e b) <i>Half Cut</i>	10
Figura 12. Ferramentas de <i>Die Picking</i>	11
Figura 13. Colocação de chips sobre o substrato.	11
Figura 14. Aspecto de uma bolacha de silício com RDL.	11
Figura 15. Processo de montagem dos MCP nas etapas de Die Bond e Wire Bond.	12
Figura 16. Estrutura do D-DAF.	12
Figura 17. Vista em corte das diferentes camadas do D-DAF e respectivas espessuras.	13
Figura 18. Representação esquemática do processo de preparação das bolachas de silício e colocação do DAF para a tecnologia <i>Full Cut</i>	13
Figura 19. Representação esquemática do processo de preparação das bolachas de silício e colocação do DAF para a tecnologia <i>Half Cut</i>	14
Figura 20. Reacção de síntese da resina fenólica resole.	16
Figura 21. Reacção de síntese da resina fenólica novolac.	17
Figura 22. Representação esquemática das estruturas das resinas bisfenol-A e bisfenol-F.	17
Figura 23. Reacção de síntese da resina DGEBA.	18
Figura 24. Reacções de cura de resinas epóxi.	18
Figura 25. Reacção genérica de formação de um uretano.	19
Figura 26. Estrutura e polimerização dos cianoacrilatos.	19
Figura 27. Bicamada electrostática na interface de uma ligação adesiva.	21
Figura 28. Formação de uma fase secundária entre materiais miscíveis.	21
Figura 29. Mecanismo de ancoragem mecânica.	22

Figura 30. Molhabilidade de adesivos epóxi sobre diferentes materiais.....	23
Figura 31. Mecanismo de adesão química.....	23
Figura 32. Representação esquemática do fenómeno de cura por UV.	25
Figura 33. Polimerização por radical livre de um monómero diacrilato.....	26
Figura 34. Representação esquemática da reacção de polimerização por acção de espécies iónicas.	26
Figura 35. Representação do efeito da radiação UV nos filmes adesivos utilizados no <i>Pre Assembly</i>	27
Figura 36. Dependência temporal do D-DAF.	29
Figura 37. <i>Wafer Cassette</i>	31
Figura 38. <i>Frame Cassete</i>	31
Figura 39. Imagem e esquema de funcionamento do equipamento DFD 6361.....	32
Figura 40. Imagem e esquema de funcionamento do equipamento RAD3510 F12.....	32
Figura 41. Imagem e esquema de funcionamento dos equipamentos DFG8560 e DFM2700.....	33
Figura 42. Imagem e esquema de funcionamento do equipamento DFL 7160	34
Figura 43. Imagem e esquema de funcionamento do equipamento PG300RM.....	35
Figura 44. Esquema do corte mecânico dos produtos MCP com DAF no equipamento A-WD-300TX.....	36
Figura 45. Imagem e partes constituintes do equipamento A-WD-300TX	36
Figura 46. Imagem do equipamento 9022 Swissline da Alphasem	37
Figura 47. Factores críticos para o comportamento do adesivo DAF nos processos <i>Half Cut</i> e <i>Full Cut</i>	39
Figura 48. Superfície do DAF e da <i>Dicing Tape</i> de um chip cuja remoção foi bem sucedida (A e B) e de um chip cuja remoção não foi possível efectuar (C e D).	44
Figura 49. Superfície de chips com diferentes acabamentos superficiais: A e B foram processados por <i>Half Cut</i> e C por <i>Full Cut</i>	46
Figura 50. Vista em corte do sistema chip, DAF e <i>Dicing tape</i> produzido com a tecnologia Full Cut.	47
Figura 51. Vista em corte de chips produzidos A) por <i>Full Cut</i> e B) por <i>Half Cut</i>	47
Figura 52. Esquema de colocação das amostras no equipamento FTIR.....	48
Figura 53. Espectros de absorvância no infravermelho para o filme protector do DAF (ensaio número 1) e de um PET da base de dados IR's Polymer.	49
Figura 54. Espectro de absorvância no infravermelho para o DAF nas interfaces com o filme protector (PET) e com a <i>Dicing tape</i>	50

Figura 55. Espectro de absorvância no infravermelho para a <i>Dicing tape</i> na interface com o adesivo curável por UV, comparado com o espectro para o DAF na interface com a <i>Dicing Tape</i>	51
Figura 56. Espectro de absorvância no infravermelho para a <i>Dicing Tape</i>	52
Figura 57. Curva de DSC para a amostra número 1.	54
Figura 58. Curva de DSC para a amostra número 1.	55
Figura 59. Curvas de DSC para as amostras com os números 3, 5 e 6.	56
Figura 60. Curvas de DSC para as amostras com os números 4, 5 e 7.	57
Figura 61. Curvas de DSC para as amostras com os números 4 e 10.	57
Figura 62. Curvas de DSC para as amostras com os números 7 e 11.	58
Figura 63. Curvas de DSC para as amostras com os números 5, 8 e 9.	58
Figura 64. Representação esquemático do equipamento de medição da força adesiva entre o DAF e a <i>Dicing Tape</i>	67
Figura 65. Espectro genérico de um ensaio de DSC.....	69
Figura 66. Representação esquemática de um equipamento de DSC de fluxo de energia calorífica.	70
Figura 67. Modos de vibração de moléculas, exemplificados para o grupo CH ₂	71
Figura 68. Representação esquemática de um equipamento de FTIR.....	73
Figura 69. Representação esquemática do funcionamento de uma célula ATR.....	74

Índice de Tabelas

Tabela 1. Descrição das diferentes etapas das operações de montagem de componentes	5
Tabela 2. Composição química do adesivo D-DAF	28
Tabela 3. Características do adesivo	29
Tabela 4. Parâmetros de processo na etapa de corte mecânico no método <i>Half Cut</i>	32
Tabela 5. Parâmetros de processo na etapa de colocação da fita adesiva na parte activa da bolacha de silício.	33
Tabela 6. Parâmetros de processo na etapa de desbaste mecânico e de colocação da fita adesiva de suporte no método <i>Half Cut</i>	34
Tabela 7. Parâmetros de processo na etapa de corte por laser no método <i>Half Cut</i>	35
Tabela 8. Parâmetros de processo na etapa de desbaste mecânico e de colocação da fita adesiva de suporte no método <i>Full Cut</i>	36
Tabela 9. Parâmetros de processo na etapa de corte mecânico e cura por UV no método <i>Full Cut</i>	37
Tabela 10. Parâmetros de processo na etapa de <i>Die Picking</i>	37
Tabela 11. Matriz de experiências para os ensaios de <i>Die Picking</i>	42
Tabela 12. Resultados dos ensaios de <i>Die Picking</i> para o lote de DAF número N7X295B-05A.	42
Tabela 13. Descrição dos ensaios realizados por FTIR.	48
Tabela 14. Picos característicos do PET.....	49
Tabela 15. Picos característicos do PET.....	50
Tabela 16. Amostras preparadas para ensaio de DSC.	53
Tabela 17. Faixas de absorção características de diversos grupos funcionais	72

Lista de Abreviaturas

- ATR - Attenuated Total Reflectance
- BOC – Board On Chip
- D-DAF – Dicing Die Attach Film
- DAF – Die Attach Film
- DGEBA – Éter Diglicídico do Bisfenol-A
- DRAM – Dynamic Random Access Memory
- DSC – Differential Scanning Calorimetry
- FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy
- MCP – Multi Chip Package
- PET – Polietileno Tereftalato
- PSA – Pressure Sensitive Adhesive
- QPT – Qimonda Portugal S.A.
- RDL – Re-Distribution Layer
- SEM – Scanning Electron Microscopy
- TSOP – Thin Small Outline Package
- UV – Ultravioleta
- WLA – Wafer Level Assembly

1. Preâmbulo

1.1. A Qimonda

O presente trabalho enquadra-se na realidade específica da Qimonda Portugal (QPT), empresa de produção de semicondutores, nomeadamente memórias DRAM (Dynamic Random Access Memory) para computadores, servidores e outros terminais digitais com elevados padrões de qualidade, tecnologia de ponta e elevado desempenho, como os representados na Figura 1. A QPT filial da multinacional alemã Qimonda AG sediada em Munique, foi fundada em 1996 em Vila do Conde. Aquando da sua fundação, a empresa denominava-se Siemens Semicondutores, S.A. e em 1999, em resultado da divisão desta, surgiu a Infineon Technologies – Fabrico de Semicondutores, Portugal S.A. e esta designação manteve-se até 2006. Neste ano houve uma nova separação, de acordo com o tipo de produtos fabricados e com os mercados a atingir, da qual resultou a criação da QPT. As suas instalações ocupam uma área de implantação de cerca 20 000m² e possuem uma área de salas limpas¹ de 15 000m². Actualmente a empresa conta com cerca de 2 000 colaboradores. Os seus valores são a Criatividade, a Paixão e a Rapidez [1].

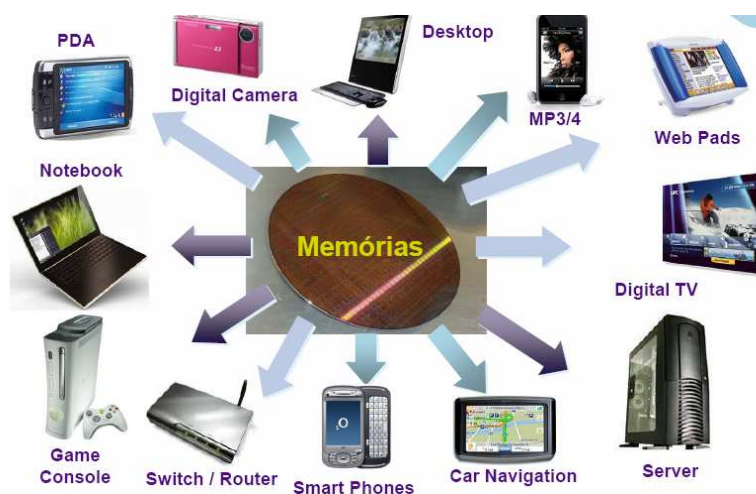


Figura 1. Algumas das aplicações dos produtos fabricados na Qimonda AG [2].

A Qimonda AG apresentou em 2007 um volume de vendas de 3,61 biliões de euros e integra diversos centros de produção e investigação espalhados pela Europa, Ásia e América do Norte, como esquematizado na Figura 2. Os seus locais de produção dividem-se em indústrias de *Frontend*² e de *Backend*³. A QPT é um dos dois centros da

¹ Sala limpa é um ambiente controlado para manufactura de produtos passíveis de contaminação por partículas presentes no ar [3].

² Fabrico de bolachas de silício electricamente activas [3].

Qimonda AG que reúne ambas as vertentes de investigação e desenvolvimento e de produção, fabricando cerca de 15 milhões de unidades por semana e com um volume de exportações de 1,6 Milhões de Euros no ano de 2007, sendo um dos maiores exportadores nacionais [1].

As principais forças motrizes da QPT no sentido de garantir a sua competitividade são a aposta em produtos com elevada taxa de crescimento no mercado e com elevado valor acrescentado, o reforço de actividades na linha de produção dedicadas a novos produtos e ainda o aumento de investimentos na investigação e desenvolvimento de novos produtos [4].



Figura 2. Mapa mundial da Qimonda AG [1].

1.2. O Processo de Fabrico na QPT

A QPT transforma as bolachas de silício das fábricas de *Frontend*, que se apresentam sob a forma circular com 200mm ou 300mm de diâmetro, com espessura de cerca de 800µm, que é superior à espessura final do chip⁴. Como já foi referido anteriormente, a QPT é uma unidade de *Backend*, no entanto inclui também dois processos de *Frontend*: WLA/RDL (Wafer Level Assembly/Re-Distribution Layer) e *Wafer Test*, que serão sucintamente descritos abaixo.

O processamento destas bolachas de silício na QPT conduz à sua individualização em chips, sobre os quais são realizados testes para avaliação da qualidade do produto obtido. O número de chips obtido por bolacha de silício depende não só do seu diâmetro, mas também do tipo e da dimensão do chip. Assim, o processo conduzido na QPT pode ser dividido em duas grandes áreas: *Assembly Operations*, montagem dos componentes,

³ Fabrico de componentes electrónicos a partir de bolachas de silício [3].

⁴ Circuito integrado que tem como suporte uma pastilha de silício ou outro material semiconductor no qual são gravados ou inseridos componentes electrónicos que, em conjunto, desempenham uma ou mais funções [5].

e *Test Operations*, teste dos mesmos. O fluxograma das diversas etapas do processo na QPT está representado na Figura 3.

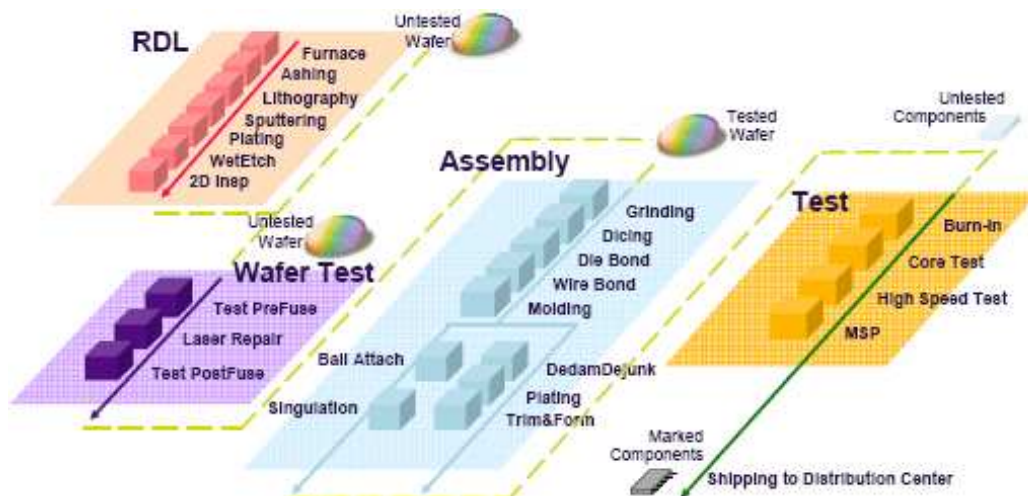


Figura 3. Esquema do processo de *Backend* desenvolvido na QPT [2].

A fase de WLA/RDL consiste na preparação da bolacha de silício para novos produtos: o “Multi Chip Package” (MCP). Estes produtos implicam a sobreposição em camadas de vários chips, conduzindo a um componente final com mais do que uma unidade funcional no seu interior. O MCP será apresentado com mais detalhe durante este trabalho. O objectivo desta etapa é criar sobre a superfície da bolacha de silício uma camada (RDL – *Re-Distribution Layer*), que transfere os pontos de ligação entre o chip e o substrato do centro da unidade funcional para a sua periferia, como esquematizado na Figura 4, permitindo assim a sobreposição de várias unidades.



Figura 4. Representação esquemática da *Re-Distribution Layer*.

A etapa seguinte, o *Wafer Test*, tem como principal objectivo garantir a integridade física e funcional das bolachas de silício e dos componentes que as integram, antes destas seguirem para o processo de *Backend*. Esta fase permite a identificação da qualidade dos chips presentes na bolacha de silício e compreende duas operações principais, Teste e *Rework* por laser, que garantem elevados níveis de qualidade [6].

O processo de montagem dos componentes (*Assembly Operations*) subdivide-se em duas grandes fases: a frente da linha de montagem e o fim da linha de montagem, denominados industrialmente como *Front of Line* e *End of Line*, respectivamente. A

sequência de operações em cada uma destas fases, bem como os materiais nelas utilizados dependem do tipo de componente, TSOP (*Thin Small Outline Package*) ou BOC (*Board on Chip*). No que aos materiais diz respeito, a principal diferença encontra-se na unidade de suporte do chip e com a qual serão efectuadas as ligações eléctricas, e que condiciona todo o processo de montagem de componentes. No caso dos produtos BOC é utilizado um substrato⁵ e para os produtos TSOP utiliza-se uma *leadframe*⁶, representados na Figura 5 e na Figura 6 respectivamente.

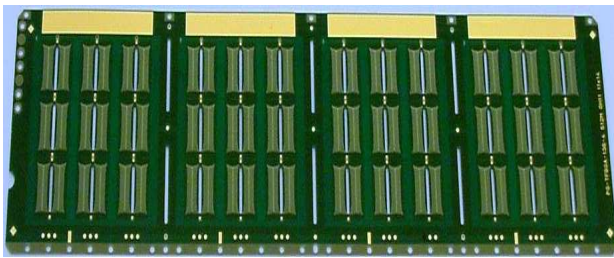


Figura 5. Substrato utilizado nos produtos BOC.

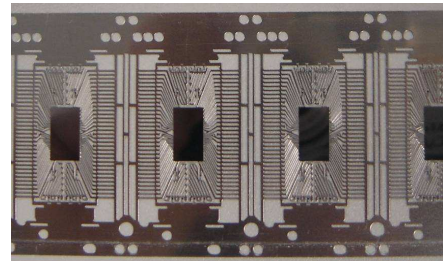


Figura 6. Leadframe para os produtos TSOP.

Os produtos BOC, apresentados na Figura 7, representam cerca de 80% de toda a produção da Qimonda e são tecnologicamente mais evoluídos que os produtos TSOP, representados na Figura 8, uma vez que são mais pequenos, têm menor consumo de energia e melhor desempenho electrónico, para a mesma capacidade.



Figura 7. Produtos BOC.



Figura 8. Produtos TSOP.

Como é visível na Figura 3, a etapa de montagem dos componentes compreende as seguintes operações: *Pre Assembly*, *Printing* (só para os produtos BOC), *Die Bond*, *Wire Bond*, sendo que estas três últimas fases constituem o *Front of Line*. Por sua vez, o fim da linha de montagem (*End of Line*) abarca as fases de *Molding* para ambos os tipos de

⁵ Material que serve de suporte a um circuito integrado ou a um circuito impresso. Pode ser de origem polimérica ou cerâmica [3].

⁶ Estrutura metálica utilizada como suporte para a ligação eléctrica entre o chip e o módulo [3].

componentes, *Ball Attach* e *Singulation*, para os produtos BOC, e *DeDam/DeJunk*, *Plating* e *Trim & Form*, para os produtos TSOP.

Sucintamente, o objectivo de cada uma destas etapas é descrito na Tabela 1, onde é também apresentada a distribuição de cada uma das operações pelas áreas de início e fim da linha de montagem, *Front of Line* e *End of Line*.

Tabela 1. Descrição das diferentes etapas das operações de montagem de componentes [6].

Área	Etapas	Objectivo
<i>Pre Assembly</i>		Reduzir a espessura da bolacha de silício até à sua espessura final e individualizar os dispositivos que a constituem.
<i>Front of Line</i>	<i>Printing</i> (BOC)	Depositar um adesivo de natureza epoxídica sobre o substrato, nas posições onde são colocados os chips, para promover a ligação entre as duas superfícies.
	<i>Die Bond</i>	Retirar os chips da bolacha de silício (<i>Die picking</i>) e colocá-los sobre um substrato (produtos BOC) ou sobre uma <i>leadframe</i> (produtos TSOP).
	Wire Bond	Ligar o semicondutor, pelos <i>bonding pads</i> ⁷ , por fio de ouro ao substrato ou à <i>leadframe</i> .
<i>End of Line</i>	Molding	Encapsular o semicondutor e os respectivos contactos eléctricos com resina epoxídica, para protecção química e mecânica dos mesmos.
	DeDam/DeJunk (TSOP)	Cortar mecanicamente as diferentes ligações entre os pinos metálicos da <i>leadframe</i> e remover os excessos de resina da etapa anterior.
	Plating (TSOP)	Remover os restantes excessos de resina epoxídica e revestir os pinos metálicos das <i>leadframes</i> com uma liga de estanho e chumbo, através de deposição electroquímica.
	Trim & Form (TSOP)	Dar a forma desejada aos pinos metálicos, para posterior ligação no cliente.
	Ball Placing (BOC)	Aplicar as bolas de solda no substrato para criar uma ligação eléctrica e mecânica.
	Singulation (BOC)	Individualizar os componentes já encapsulados, por corte mecânico do substrato.

Após estas etapas, os componentes são sujeitos a diferentes testes para avaliação do desempenho eléctrico e da qualidade do produto fabricado. As principais fases que

⁷ Área do semicondutor destinada à ligação eléctrica por fio condutor [6].

compõem as operações de teste são as seguintes: *Burn In* (processo de envelhecimento do componente, para simulação de condições extremas), Teste Final (verificação se o funcionamento das unidades está de acordo com o especificado, através da execução de vários testes eléctricos) e *Mark, Scan & Pack* (marcação a laser da identificação do componente, verificação do seu aspecto exterior e o embalamento dos mesmos) [6].

2. Introdução

A crescente necessidade de tornar o nosso dia-a-dia mais simples, conduz a uma maior complexidade da tecnologia. Os aparelhos electrónicos no exterior são cada vez mais confortáveis, fiáveis e funcionais, enquanto que no seu interior o número de chips e processadores aumenta a cada função acrescida, criando uma complexa rede de dispositivos. O grande motor desta complexificação é a indústria dos semicondutores. Esta indústria vive segundo o lema – mais pequeno, mais rápido e mais barato, procurando garantir um acompanhamento da veloz evolução de um mercado altamente competitivo [7].

A necessidade de um estudo no âmbito da Engenharia de Materiais na indústria de semicondutores em Portugal, neste caso a QPT, surge na sequência do desenvolvimento de novos produtos do tipo “*Multi Chip Package*” (MCP), esquematicamente representado na Figura 9. Como mencionado no capítulo anterior, estes produtos implicam a sobreposição em camadas de vários chips, permitindo que um *package*⁸, com dimensões semelhantes às dos produtos convencionais, possua maior capacidade e melhor desempenho.

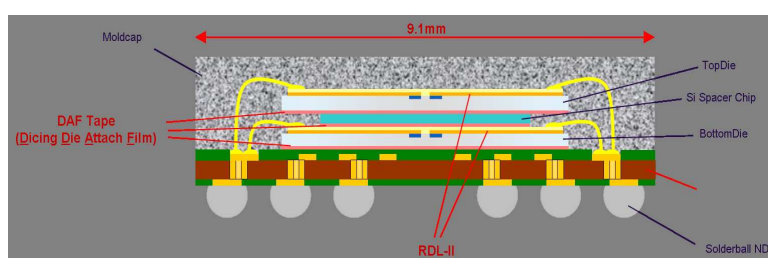


Figura 9. Vista de corte de um produto MCP.

Obviamente, isto introduz novos requisitos ao produto. Um desses requisitos está relacionado com a forma como é feita a ligação entre as diferentes superfícies no interior do *package*. Neste caso concreto, o produto incorpora um adesivo de dupla face, como forma de ligação entre os chips e entre os chips e o substrato. Este adesivo denomina-se DAF – *Die Attach Film* e será o objecto de estudo desta investigação.

A introdução deste material condiciona também o processo de fabrico do componente, nomeadamente na etapa *Pre Assembly*, onde foram testados diferentes métodos para o processamento dos produtos MCP que incorporam o DAF. As tecnologias empregues no *Pre Assembly* foram as de *Half Cut* e *Full Cut*, que serão descritas no capítulo 2.2.

⁸ Embalagem, polimérica ou cerâmica, que protege o chip e permite a ligação ao nível seguinte de integração em componentes electrónicos [3].

Destes diferentes processos o *Full Cut* é aquele que apresenta melhores resultados, com um número de falhas inferior em 1,5% ao conseguido com o processo de *Half Cut*.

2.1. Objectivos e metodologia

Os objectivos deste trabalho prendem-se com a aquisição de *know-how* sobre o DAF, a identificação das suas características críticas e estudo do seu comportamento durante o processo. Pretende-se também, com a informação adquirida, adaptar o processo e o seu controlo às características do adesivo, procurando compreender o porquê de um melhor desempenho do processo *Full Cut* face ao *Half Cut*.

Tendo em conta os dados referidos e os objectivos propostos, recolheram-se informações sobre o adesivo, no sentido de caracterizar as suas propriedades e de melhor compreender quais as implicações das mesmas no processo. Sendo, então, o objectivo último a optimização do processamento das bolachas de silício na QPT, eliminando ou minimizando possíveis causas de falha, que serão descritas no capítulo 2.4.

As amostras foram preparadas nas instalações da QPT, recorrendo aos equipamentos aí instalados e habitualmente usados na linha de produção. Com estas amostras simularam-se as condições em cada uma das etapas do processo *Full Cut* e *Half Cut*, de forma a estudar o comportamento do adesivo ao longo do mesmo. Os testes efectuados na QPT foram completados com métodos analíticos realizados nas instalações do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro e da Escola Superior Aveiro Norte da Universidade de Aveiro.

Assim, o trabalho desenvolvido é sobretudo de cariz industrial, pelo que as actividades realizadas decorreram maioritariamente nas instalações da QPT. O desenrolar deste projecto deu-se principalmente na área do *Pre Assembly*, já que é nesta etapa que o adesivo é aplicado na bolacha de silício, mas também na área de *Die Bond*, onde os chips são retirados da estrutura de suporte e colocados sobre o substrato. As operações do processo de montagem de componentes no *Pre Assembly* e em *Die Bond* são descritas nos capítulos 2.2 e 2.3, respectivamente. Durante a realização deste trabalho foram existindo oscilações na orientação do mesmo devido ao carácter flutuante da indústria de semicondutores. Estas condicionantes prenderam-se sobretudo com o abandono do método *Half Cut* para a produção dos produtos MCP com DAF, cingindo o processamento à técnica *Full Cut*. As oscilações do mercado de memórias DRAM também conduziram a alterações de estratégia no que aos produtos MCP diz respeito, já que estes acarretam elevados custos.

A estrutura deste trabalho compreende seis capítulos, sendo efectuada no primeiro uma breve descrição da QPT e do seu processo de fabrico e no segundo capítulo a introdução dos objectivos, das áreas de actuação e dos produtos-alvo deste projecto. Os capítulos três e quatro abarcam a revisão bibliográfica do tema e os métodos analíticos utilizados, respectivamente. Em seguida é feita a apresentação do resultados e a sua discussão e, por último, as conclusões e sugestões para trabalhos futuros encerram o corpo principal deste trabalho.

2.2. Pre Assembly

Como referido no ponto anterior, a principal área de actuação na QPT durante a realização deste projecto foi o *Pre Assembly*, a etapa imediatamente antes da montagem dos componentes. Como já mencionado, desta etapa resulta a individualização dos chips, que são suportados por uma fita adesiva (*Dicing tape*) e uma moldura plástica (*frame*), como representado na Figura 10.

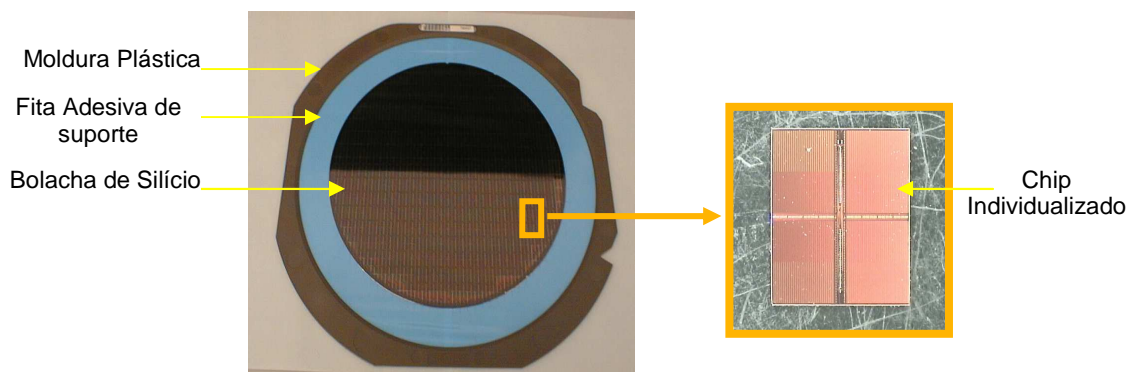


Figura 10. Bolacha de silício de 200mm após o processo de *Pre Assembly*, com os chips já individualizados.

Este fim pode ser alcançado por dois processos diferentes que envolvem o corte parcial da bolacha de silício (*Half Cut*) ou o corte total da mesma (*Full Cut*). No processo de *Full Cut* a primeira etapa é a colocação de uma fita adesiva na superfície electricamente activa das bolachas de silício, de forma a protegê-la durante a fase seguinte. Nesta é realizado o desbaste mecânico sobre a parte não activa da bolacha de silício, até ser atingida a espessura final da mesma. Este desbaste, no processo *Full Cut*, é feito recorrendo a duas mós diamantadas, com tamanhos de grão diferentes, e a um polimento simultaneamente químico e mecânico, utilizando uma dispersão de sílica numa substância química de carácter básico, no caso um hidróxido de tetrametilamónia. No mesmo equipamento, é aplicada uma fita adesiva, industrialmente designada como *Dicing tape*, sobre a parte não activa da bolacha, que efectua a ligação desta a uma moldura plástica, com o objectivo de permitir a sua manipulação e de facilitar o seu

transporte, como exemplificado na Figura 10. Após esta etapa, a bolacha é cortada às dimensões dos chips, individualizando-os, e a fita adesiva que serve de suporte é sujeita a um processo de cura por radiação Ultravioleta (UV), permitindo que os chips sejam utilizados nas etapas seguintes da montagem dos componentes.

O processo *Half Cut* encerra as mesmas fases que o anterior, com exceção para a fase de polimento, que se segue ao desbaste mecânico. No entanto as operações obedecem a uma sequência diferente da seguida no processo *Full Cut*. Inicialmente é feito o corte mecânico parcial da bolacha de silício, sem que aconteça portanto a individualização dos chips. Em seguida é colocada uma fita adesiva sobre a sua parte activa, para a proteger durante o desbaste que se segue. Aqui são utilizadas duas mós diamantadas, sendo o desbaste das bolachas de silício somente mecânico. Deste resulta a individualização das unidades funcionais. Por fim, é aplicada a já mencionada *Dicing tape*, que no mesmo equipamento é também sujeita a um processo de cura por UV. Esta sequência de operações, para ambos os processos, está representada nos esquemas a) e b) da Figura 11. Resumindo, as principais diferenças entre os dois processos são a ordem de cada uma das etapas na sequência de processamento e o acabamento final da superfície, dependendo da existência ou não da etapa de polimento químico. Todos os produtos do portfolio da QPT podem ser processados através das tecnologias *Half Cut* ou *Full Cut*.

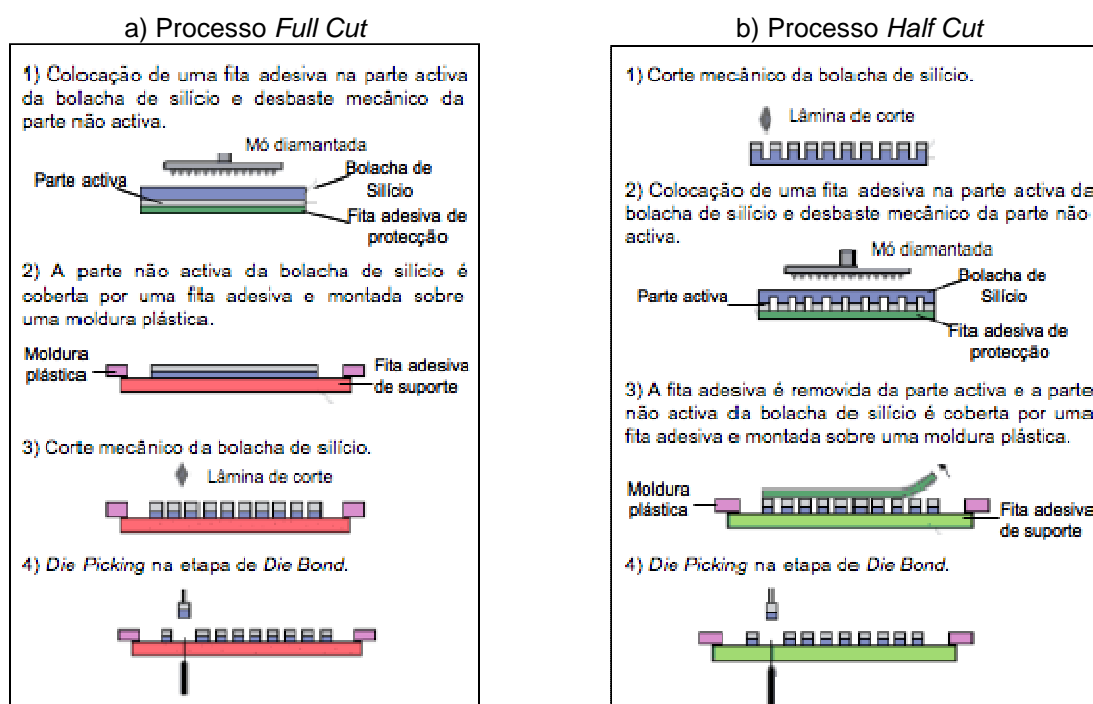


Figura 11. Representação esquemática da sequência de operações para os processos: a) *Full Cut* e b) *Half Cut* [8].

2.3. Die Bond

Após a individualização dos chips no *Pre Assembly*, estes são retirados da fita adesiva que serve de suporte à bolacha de silício. Esta remoção de chips da bolacha de silício é denominada por *Die Picking* e é executada por meio de ferramentas de vácuo, que removem o chip e colocam-no sobre o substrato nas respectivas posições. Estes passos estão representados na Figura 12 e na Figura 13, respectivamente. Sendo esta a etapa subsequente ao processo em *Pre Assembly*, é nela que são detectadas as falhas que não são ou não podem ser filtradas no *Pre Assembly*.



Figura 12. Ferramentas de *Die Picking* [9].



Figura 13. Colocação de chips sobre o substrato [9].

2.4. MCP e o DAF

Os produtos MCP são produtos com RDL, para que as ligações eléctricas possam ser feitas na periferia do chip, como esquematizado na Figura 4, permitindo assim o seu empilhamento. O aspecto de uma bolacha de silício com RDL está representado na Figura 14.

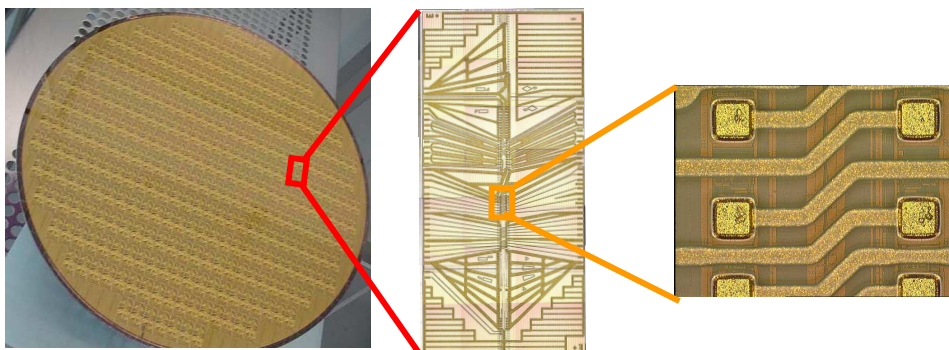


Figura 14. Aspecto de uma bolacha de silício com RDL.

No componente final o empilhamento dos chips é alcançado como está esquematicamente representado na Figura 15. O primeiro chip electricamente activo com RDL, designado por *Bottom Die*, é colocado sobre o substrato. Em seguida são efectuadas as ligações eléctricas entre o chip e o substrato com fio de ouro, como esquematizado na Figura 15 a). Após esta etapa é colocado um chip electricamente inactivo, denominado *Spacer*, com o objectivo de criar um espaçamento entre o chip inferior e o superior, sem danificar as ligações eléctricas, conforme a Figura 15 b). Por último, é colocado o chip superior, também electricamente activo com RDL, designado por *Top Die*, a partir do qual também são feitas ligações por fio de ouro ao substrato, como é representado na Figura 15 c).

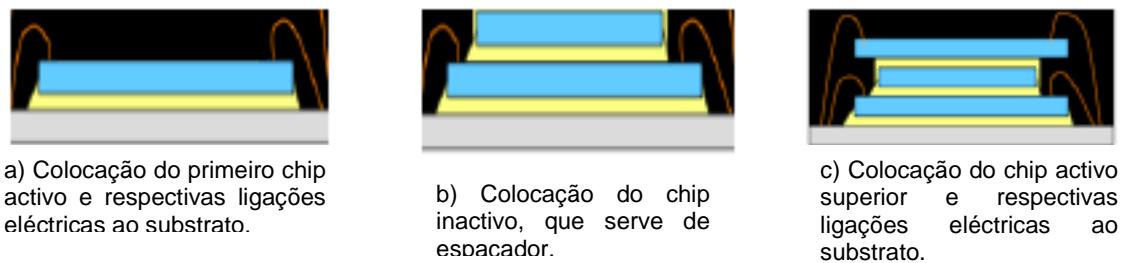


Figura 15. Processo de montagem dos MCP nas etapas de Die Bond e Wire Bond [10].

No produto do tipo MCP considerado neste estudo, as diferentes superfícies (chip, substrato, *spacer*) são ligadas por uma fita adesiva de dupla-face, denominada DAF – *Die Attach Film*. Esta fita adesiva chega à QPT sobre a forma de rolos de D-DAF – *Dicing Die Attach Film*, cuja estrutura está representada na Figura 16, e é aplicada na etapa *Pre Assembly*. O D-DAF resulta da combinação do DAF com a *Dicing tape*, semelhante à utilizada nos produtos padrão, que serve de suporte durante o transporte da bolacha de silício depois de desbastada.

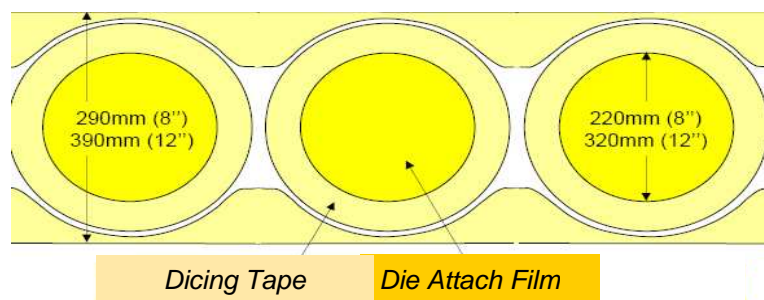


Figura 16. Estrutura do D-DAF [11].

As diferentes camadas representadas na Figura 17, que constituem esta estrutura, segundo informações cedidas pelo fornecedor, são um filme protector em Polietileno Tereftalato (PET), o DAF constituído por resinas epóxi, fenólica e acrílica com dispersão

de partículas de sílica, um filme adesivo de natureza acrílica curável por radiação UV e por último a fita adesiva de suporte, também de carácter polimérico à base de uma poliolefina [11].

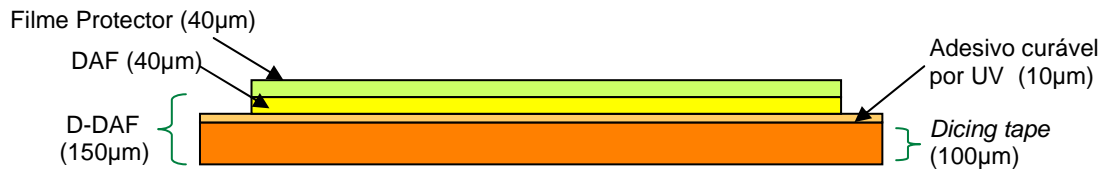


Figura 17. Vista em corte das diferentes camadas do D-DAF e respectivas espessuras.

Os produtos MCP podem ser processados no *Pre Assembly*, como os produtos padrão, pelos dois métodos, o *Full Cut* e o *Half Cut*, como descrito no capítulo 2.2. Em ambos os processos, a aplicação do D-DAF é feita após o desbaste mecânico ou mecânico e químico da bolacha de silício até à sua espessura final. A fita adesiva é colocada sobre a parte não activa da bolacha, ou seja, sobre a superfície que foi sujeita ao desbaste. No caso do processo de *Half Cut* a fita adesiva é sujeita à cura por UV logo a seguir à sua colocação na parte não activa da bolacha de silício, enquanto que no processo *Full Cut* a cura acontece após o corte mecânico. Esta operação de corte mecânico tem como objectivo a individualização dos chips e também do DAF, com as mesmas dimensões dos chips para que na etapa seguinte a estrutura chip/DAF seja única. A sequência de operações para aplicação do D-DAF para o processo *Full Cut* está esquematizada na Figura 18.

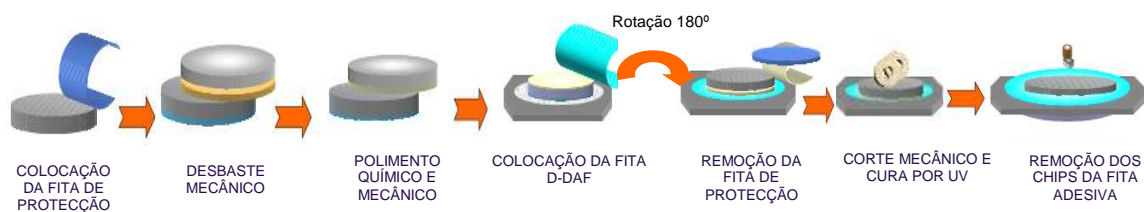


Figura 18. Representação esquemática do processo de preparação das bolachas de silício e colocação do DAF para a tecnologia *Full Cut* [10].

Como já referido anteriormente, a individualização dos chips no processo de *Half Cut* acontece no final da etapa de desbaste, uma vez que o DAF é somente aplicado após esta fase, é necessário executar mais uma operação para também individualizar o DAF ao tamanho do chip. Assim, é efectuado um corte recorrendo a radiação laser sobre a fita adesiva. Este corte é realizado à largura do chip no sentido de permitir que na etapa seguinte, quando o chip é retirado da bolacha de silício, o DAF siga junto do mesmo para efectuar as ligações entre as superfícies no Interior do componente. A sequência de

operações para aplicação do D-DAF para o processo *Half Cut* está esquematizada na Figura 19.

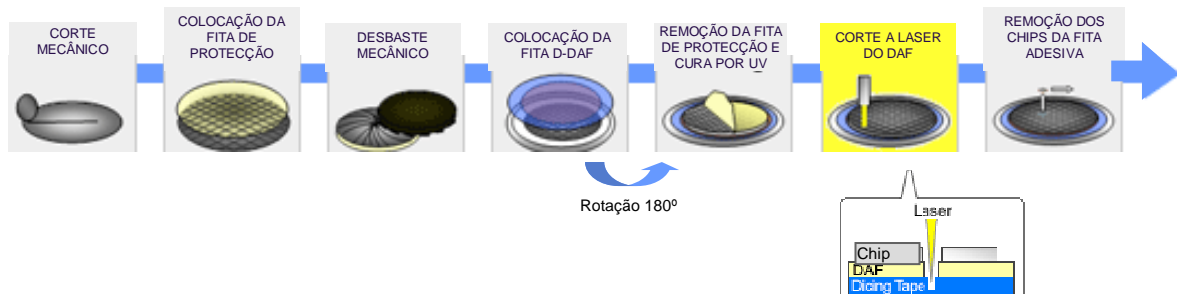


Figura 19. Representação esquemática do processo de preparação das bolachas de silício e colocação do DAF para a tecnologia *Half Cut* [13].

As etapas mais críticas do referido processo são a colocação do D-DAF na parte não activa da bolacha de silício, a exposição à radiação UV e o corte por feixe de laser, no caso do processamento por *Half Cut*. Na colocação desta fita adesiva deve garantir-se que existe uma boa adesão da tape à superfície da bolacha de silício, otimizando o processo para minimizar a presença de bolhas entre o adesivo e a bolacha de silício, controlando para isso a temperatura da mesa onde o DAF é aplicado e a velocidade de deslocação da mesma. A exposição à radiação UV é controlada pelo tipo de lâmpada utilizada e pelo tempo de permanência na câmara, a uma distância constante entre a bolacha de silício e a fonte luminosa. Sendo o laser um feixe de alta intensidade, a temperatura que inflige na superfície do adesivo é bastante elevada, o que pode afectar as propriedades do adesivo, impedindo que na fase seguinte do processo, *Die Bond*, seja possível retirar os chips da bolacha de silício, o que, como já mencionado, acarreta custos elevados.

3. Revisão bibliográfica

Neste capítulo serão abordados aspectos gerais sobre adesivos e mecanismos de adesão, dando especial ênfase aos adesivos de origem acrílica curáveis por radiação ultravioleta. Será também enquadrado o uso de adesivos na indústria específica de semicondutores.

3.1. Adesivos

Um adesivo é um material usado para ligar dois objectos, sem o recurso a um meio mecânico. É colocado entre as duas superfícies a ligar, denominadas de aderentes, formando a junta adesiva. Os adesivos possuem na sua base um composto ou uma combinação de compostos químicos, que só por si definem classes de adesivos. Maioritariamente, os adesivos têm também na sua constituição um agente de cura e um catalisador, cujo objectivo é aumentar a massa molecular do composto e, frequentemente, promover a sua polimerização. Existem ainda outros aditivos que são adicionados aos adesivos, que têm como finalidade a alteração do seu comportamento antes e após a formação da junta adesiva. Os pigmentos, os solventes e os estabilizadores são alguns exemplos desses aditivos [14].

A importância da ligação adesiva tem vindo a crescer como tecnologia de união de materiais devido às suas inúmeras vantagens, sendo utilizada nas indústrias automóvel e aeronáutica [15]. As principais qualidades dos adesivos são a capacidade de formar ligações fortes com superfícies de uma ampla gama de materiais e de manter a resistência da ligação sob as condições projectadas. E, ainda, o baixo custo, a facilidade de aplicação e a elevada resistência à corrosão [15],[16]. Por outro lado, as suas desvantagens não se relacionam somente com a especificidade do tipo de ligação adesiva e da sua aplicação, mas também com a necessidade de uma preparação da superfície, com os longos tempos de cura, com as limitações de temperatura de trabalho, com a perda de propriedades ao longo do tempo, com a toxicidade aquando da sua aplicação e uso, e ainda com a tendência de alguns adesivos para deslizarem quando sujeitos a esforços frequentes [16].

3.1.1. Tipos de adesivos

Existem diversas formas de classificação de adesivos. Estes podem ser divididos consoante as características químicas, a aplicação, o estado físico, o preço ou o método de aplicação. A divisão mais comum relaciona-se com a sua composição química [14]-[19]. Habitualmente são compostos orgânicos polares, reticuláveis (termoendureíveis) e

com elevada energia de superfície⁹ [16]. Os principais tipos de adesivos são, sucintamente, descritos abaixo.

Resinas fenólicas

As resinas fenólicas formam-se a partir da reacção entre um fenol e um aldeído, normalmente o formaldeído. Dependendo da reacção entre os reagentes e do tipo de catalisador, podem surgir dois tipos de resinas fenólicas: resole e novolac [14],[18].

A resina fenólica resole resulta da reacção com excesso de formaldeído e na presença de um catalisador básico, como demonstrado na Figura 20. A principal característica destas resinas é que são autocuráveis, devido à presença residual de grupos metanol que reagem com os locais activos dos anéis fenólicos, reticulando a resina com libertação de água. Estas resinas são líquidas à temperatura ambiente, têm baixa massa molecular e são solúveis em água e álcool. As principais limitações destas resinas são o facto de poderem iniciar a cura durante o período de armazenamento e de não apresentarem boa adesão com materiais não porosos [18].

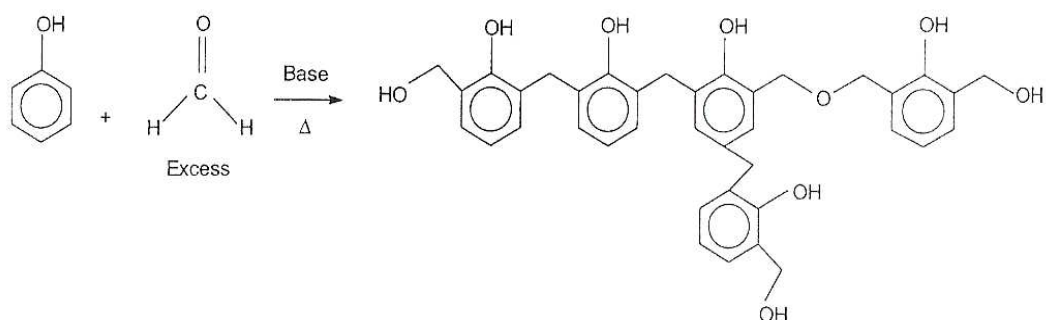


Figura 20. Reacção de síntese da resina fenólica resole [18].

A resina novolac é formada a partir da reacção entre o formaldeído e o fenol, com este em excesso, e na presença de um catalisador de carácter ácido, como representado na Figura 21. Esta não é uma resina autocurável pelo que têm de ser adicionados precursores para a reacção de cura. Estes podem ter origem no formaldeído, como a hexametenotetramina (uma forma latente de formaldeído) ou nos compostos fenólicos, como o resorcinol, o fenol com substituição -para e o cresol [14],[18].

⁹ A energia de superfície é uma medida da energia necessária por unidade de área para formar uma nova superfície na interface [17].

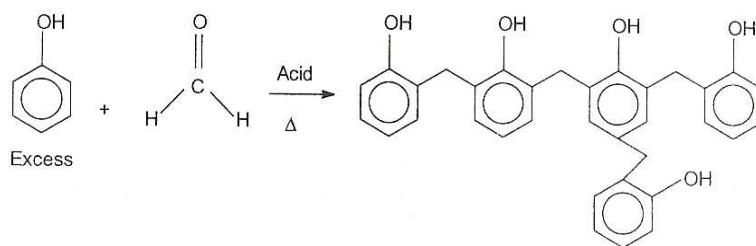


Figura 21. Reacção de síntese da resina fenólica novolac [18].

Da reacção entre um fenol e o formaldeído na proporção 2 para 1 surge uma resina denominada por bisfenol-F (bisfenol de Formaldeído). Esta é uma resina muito utilizada industrialmente, assim como a Bisfenol-A (bisfenol de Acetona), que resulta da reacção de um fenol com a acetona, também na proporção de 2 para 1. As estruturas de ambas as resinas estão representadas na Figura 22.

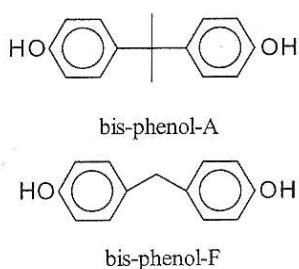


Figura 22. Representação esquemática das estruturas das resinas bisfenol-A e bisfenol-F [18].

Proteínas

Os adesivos proteicos podem ter as mais diversas origens, nomeadamente sangue animal, peixe, leite, tecidos e soja [14]. Estes adesivos são normalmente classificados de acordo com a sua resistência à humidade na ligação adesiva. Com base neste critério, os referidos adesivos podem ser ordenados da seguinte forma soja, tecidos, leite, peixe, e sangue animal, sendo este último o mais resistente. A limitação da utilização dos adesivos de base proteica é a sua fraca resistência às intempéries. A sua principal utilização industrial é em contraplacado, para uso interior [18].

Resinas epóxi

As resinas epóxi formam o conjunto mais variado de adesivos estruturais utilizados actualmente, devido à sua boa molhabilidade, às suas boas propriedades mecânicas e às suas elevadas resistências térmica e química [15]. Estas resinas possuem como grupo activo o anel oxirano. Muitas resinas epóxi resultam da reacção entre fenóis e

epicloridrina, como é o caso da resina DGEBA (Éter Diglicídico do Bisfenol A) muito utilizada industrialmente, uma vez que é bastante estável a temperaturas até 200°C [14]. A reacção de síntese desta resina está esquematicamente apresentada na Figura 23 [18].

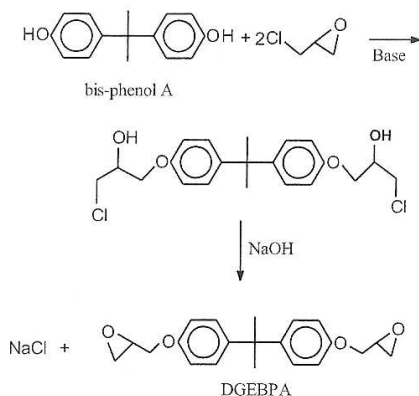


Figura 23. Reacção de síntese da resina DGEBA [18].

As resinas epóxi podem ter origem também nas reacções entre epicloridrina e bisfenol-F, novolac, aminas aromáticas ou amino álcoois aromáticos. Outro grupo de resinas epóxi é constituído pelas cicloalifáticas, que resultam da oxidação de grupos vinílicos ou de ligações duplas em anéis insaturados [18],[20].

A principal razão para a vasta utilização destas resinas é o elevado número de possíveis reacções de reticulação a que o anel oxirano é sensível, como exemplificado na Figura 24 [18],[21].

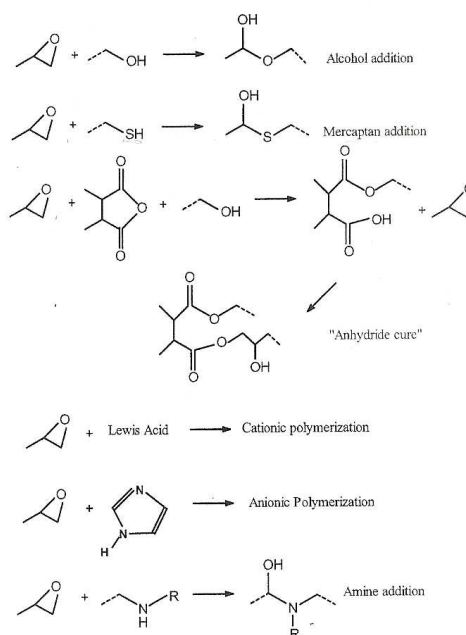


Figura 24. Reacções de cura de resinas epóxi [18].

Resinas de poliuretano

As resinas de poliuretano são muito utilizadas em revestimentos e em diversos produtos de espuma. No entanto, podem também ser utilizadas com adesivos estruturais, já que, quando curados, formam uma resina resistente, passível de absorver substanciais quantidades de energias. Os poliuretanos podem ser formulados para curar tanto à temperatura ambiente como a elevadas temperaturas. A reacção genérica de formação de um uretano está representada na Figura 25, onde um isocianato é combinado com um álcool [14]-[21].

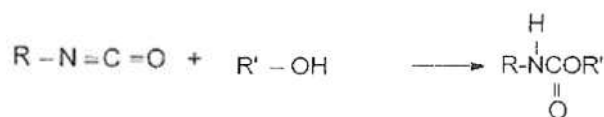


Figura 25. Reacção genérica de formação de um uretano [18].

Adesivos acrílicos

Os adesivos de origem acrílica são importantes devido à sua rapidez de cura e à sua resistência estrutural. Os acrílicos podem curar em menos de um minuto, nas condições adequadas. Esta característica é muito aproveitada na indústria electrónica. Estes adesivos podem ser divididos em duas grandes classes: os de cura por radicais livres e os cianoacrilatos. Os primeiros resultam da combinação entre o metil-metacrilato ou o ácido metacrílico com agentes de polimerização como o etileno glicol dimetacrilato. Os cianoacrilatos possuem uma estrutura única, em que a ligação dupla é muito sensível ao ataque nucleofílico, devido à proximidade de dois grupos muito electronegativos, como o nitrilo e o éster. Esta extrema reactividade do monómero conduz a uma rápida cura. A estrutura e a polimerização dos cianoacrilatos estão representadas na Figura 26 [18].

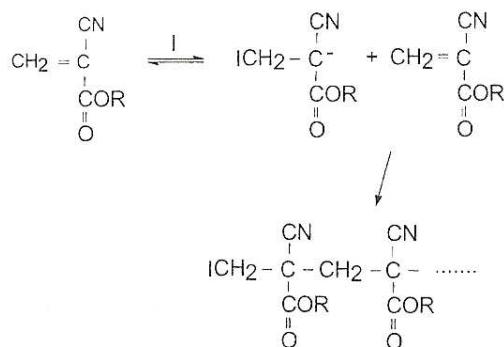


Figura 26. Estrutura e polimerização dos cianoacrilatos [18].

Os adesivos acrílicos, quando aplicados em superfícies que não foram sujeitas a tratamento, são mais tolerantes que os epóxi e poliuretanos. Apresentam maiores elasticidade, tenacidade e flexibilidade que os outros adesivos aqui referidos [16]. Nomeadamente, copolímeros de acrilatos têm vindo a ser utilizados como matéria-prima para diversas aplicações, como por exemplo em adesivos sensíveis à pressão (PSA – *Pressure Sensitive Adhesive*), devido à sua resistência ao envelhecimento, à sua estabilidade à luz e à sua facilidade de aplicação [22].

3.1.2. Mecanismos de adesão

Ao contrário dos métodos tradicionais de união de materiais, como o uso de rebites e parafusos em união mecânica, a adesão não altera a forma das superfícies a serem unidas [16].

A adesão é um fenómeno interfacial, que pode ser definido com sendo a energia necessária para separação de duas superfícies, quando um adesivo é o material que promove a ligação das mesmas através de forças intermoleculares. No entanto, não só as forças intermoleculares, como por exemplo as forças de van der Waals ou as ligações por pontes de hidrogénio, e as ligações covalentes (forças intramoleculares) são responsáveis pelo fenómeno de adesão. Este pode ser obtido por um mecanismo de natureza físico-química, como a tensão superficial, adesão capilar, ancoragem mecânica ou difusão intersticial [23], [24].

Assim, não se pode dizer que existe uma teoria única para o fenómeno de adesão, que relacione as propriedades físico-químicas dos materiais com a resistência real de uma ligação adesiva. Das várias teorias descritas na literatura nenhuma descreve na totalidade todos os factores que influenciam o desempenho de ligação por adesão, mas é razoável dizer que todas contribuem para uma melhor compreensão do fenómeno. Do conjunto destas teorias destacam-se a electrostática, a da difusão, a da ancoragem mecânica, a da molhabilidade, a da ligação covalente nas interfaces e a de camadas interfaciais de fraca coesão [18], que serão sucintamente descritas abaixo.

Teoria Electrostática

A teoria electrostática baseia-se no princípio da electronegatividade dos elementos, como medida da força de atracção entre um átomo e um electrão. As superfícies também apresentam carácter electronegativo ou electropositivo [18]. Assim sendo, na teoria formulada por Derjaguin [25] a superfície electropositiva cede carga a um material electronegativo, criando uma bicamada electrostática na interface, como

representado na Figura 27. Aqui, a resistência da ligação é a força necessária para afastar as cargas, vencendo as forças de Coulomb. O mecanismo de adesão electrostática não foi totalmente comprovado, mas estudos mostram (Simth and Horn [26]) que, quando a diferença de electronegatividade entre as superfícies a ligar é muito elevada, a componente electrostática deve ser tida em conta [18], [24].

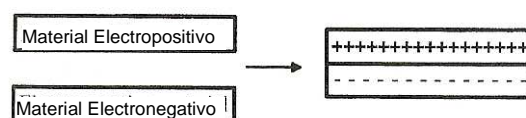


Figura 27. Bicamada electrostática na interface de uma ligação adesiva [18].

Teoria da Difusão

No que diz respeito à teoria de difusão, esta supõe a miscibilidade entre os materiais a ligar, deixando de existir uma verdadeira interface, mas sim uma fase secundária entre as duas superfícies, como representado na Figura 28. Este tipo de ligação adesiva é o ideal, pois não existe descontinuidade de propriedades entre o aderente e o adesivo, deixando de ser a interface um ponto de fragilidade. No entanto, a miscibilidade entre adesivo e aderente é uma característica rara, pelo que esta teoria só se aplica a um número reduzido de casos [18]. Os parâmetros que afectam o processo de difusão são o tempo de contacto, a temperatura, a massa molecular e o estado físico (líquido ou sólido) [16],[24].

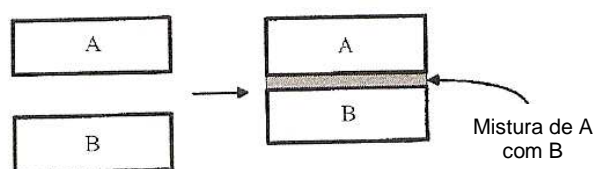


Figura 28. Formação de uma fase secundária entre materiais miscíveis [18].

Teoria da adesão mecânica

A adesão por ancoragem mecânica acontece quando um ou ambos os aderentes são impermeáveis ao adesivo. Aqui a ligação ocorre devido à existência de rugosidade na superfície dos aderentes. O adesivo migra pelas depressões, elevações ou fendas do aderente, criando um contacto profundo entre os materiais. Isto origina a concentração de uma maior quantidade de adesivo nos poros à superfície do material, que só pode ser movida se existir deformação plástica, ou seja, com absorção de energia. Este facto torna a interface mais resistente. Não é só pelo fenómeno de ancoragem mecânica que a rugosidade de uma superfície contribui para o aumento da força da ligação adesiva, mas

também pelo facto de assim existir uma maior área de contacto entre o adesivo e o aderente e um maior obstáculo à propagação da força aplicada à estrutura colada, como apresentado na Figura 29 [18],[24].

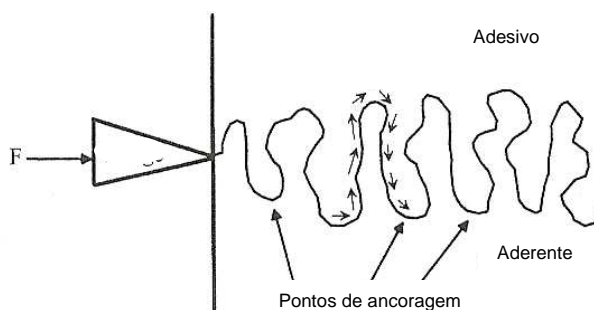


Figura 29. Mecanismo de ancoragem mecânica [18].

Teoria da Adsorção ou da Molhabilidade

A teoria de adsorção defende que a adesão resulta de um contacto íntimo entre dois materiais, envolvendo forças superficiais entre os átomos presentes no adesivo e no aderente. As forças mais comuns são as de van der Waals, as pontes de hidrogénio e as interações ácido-base. Para uma boa adesão é também condição essencial uma boa molhabilidade [16], [24].

A molhabilidade de superfícies sólidas é uma importante propriedade do material controlada pela composição química e morfologia da superfície em causa [27]. A capacidade de um adesivo para molhar espontaneamente uma superfície depende da sua energia de superfície face ao aderente. Assim, para existir uma boa molhabilidade da superfície deve escolher-se um adesivo cuja energia de superfície (γ) seja menor que a tensão superficial crítica¹⁰ (γ_c) do aderente (ver Figura 30) [18]. Esta propriedade é caracterizada por medição do ângulo de contacto entre o líquido e o sólido. Quando uma gota de líquido é colocada sobre um sólido, esta pode permanecer estática (ângulo de contacto superior a 90°) ou espalhar-se na superfície (ângulo de contacto inferior a 90°). Neste último caso, a ligação adesiva tende a ser mais forte [16].

¹⁰ Valor de tensão superficial abaixo do qual ocorrerá o espalhamento de um líquido sobre um sólido [18].

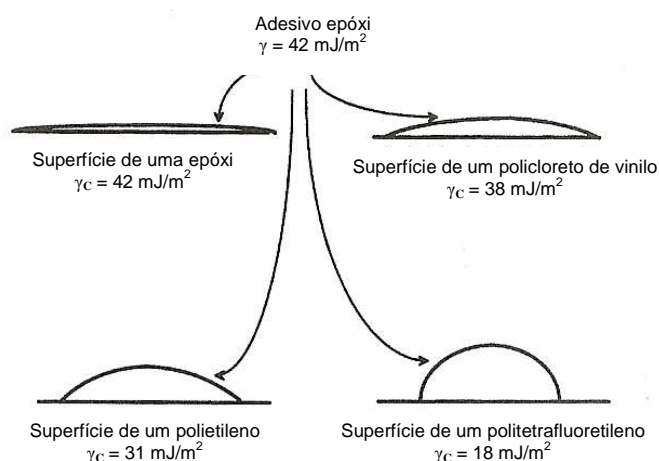


Figura 30. Molhabilidade de adesivos epóxi sobre diferentes materiais [18].

Adesão por forças covalentes ou adesão química

A adesão por meio de forças covalentes é a mais adequada quando é expectável que a ligação adesiva esteja sujeita a condições ambientais adversas, já que a força de ligação é superior devido à partilha de electrões. A criação de ligações covalentes nas interfaces, especialmente entre compostos orgânicos e inorgânicos, alimenta só por si parte da indústria de adesivos, devido às elevadas energia de interface e estabilidade conseguidas. Esta indústria procura desenvolver agentes de ligação, materiais que do ponto vista químico apresentam dois grupos funcionais, em que um deles reage com a fase inorgânica e o outro com a fase orgânica. São exemplo destes agentes os silanos, os complexos de crómio e os titanatos [18].



Figura 31. Mecanismo de adesão química [24].

Teoria de camadas interfaciais de fraca coesão

Por último, a teoria de camadas interfaciais de fraca coesão afirma que a camada mais importante no fenómeno de adesão não é a interface adesivo/aderente, já que a

ligação adesiva falha na região do polímero mais próxima da interface, ponto onde a força de coesão é mais fraca [18], [28]. Estes pontos fracos podem dever-se a uma fraca molhabilidade ou à existência de impurezas na superfície [16]. Estas impurezas levam a que o adesivo se ligue a elas em vez de ao substrato, pelo que todas as fracas camadas de vizinhança devem ser eliminadas para que exista uma boa adesão [18], [28].

No entanto, existem aplicações em que se procura obter esta fraca camada de adesão, de forma a facilitar a separação das superfícies, como por exemplo nos filmes protectores colocados sobre fitas adesivas [18] (*Dicing Tape*, DAF) para a indústria de semicondutores.

3.2. Adesivos na indústria de semicondutores

Os adesivos têm um papel vital na indústria de semicondutores na montagem e encapsulamento dos diversos dispositivos electrónicos. Devido ao seu baixo custo, à sua facilidade de manuseamento e às suas baixas temperaturas de processamento, os adesivos de origem polimérica têm vindo a substituir materiais de ligação como a solda, as ligas eutéticas e o fio metálico, sobretudo em aplicações electrónicas para produtos de consumo [19],[29].

Os adesivos utilizados na montagem de produtos electrónicos podem ser classificados consoante a forma física, o tipo de polímero, a formulação, o método de cura, a função ou a aplicação a que se destinam [3],[19],[29].

Consoante a forma, os adesivos podem ser pastas ou filmes, industrialmente denominados por *tapes*. As pastas são materiais semi-sólidos, facilmente aplicáveis por meio de seringas ou de um *stencil*. Por sua vez, os filmes adesivos são aplicados sob a forma de folhas, que normalmente são cortadas à dimensão da superfície e utilizadas em áreas de maior dimensão [29].

Quanto ao tipo de polímero, os adesivos podem ser divididos em termoplásticos e termoendurecíveis. Os adesivos mais utilizados são epóxi, silicone, acrílico, poliuretano, polímidas e ésteres cianato [19],[29].

No que diz respeito à formulação, os adesivos podem ser classificados como: à base de solventes ou 100% sólidos. Actualmente procura eliminar-se os adesivos à base de solventes, devido a preocupações ambientais com os compostos orgânicos voláteis. No caso das resinas epóxi esta classificação pode ser alargada a designações dependentes do tipo de iniciador de polimerização, que podem ser aminas, anidridos, poliamidas ou novolac [29].

Na indústria de semicondutores os adesivos podem ter diversas funções, como a de ligação mecânica, de ligação eléctrica, substituindo o fio condutor ou a solda, de isolamento térmico, protegendo os circuitos eléctricos no interior do componente, e de dissipação de tensões, absorvendo a energia das vibrações e choques a que este está sujeito [19],[29].

O processo de cura de adesivos consiste na transformação de resinas (monómeros ou oligómeros) com baixa e média massa molecular, normalmente no estado líquido, em polímeros sólidos de elevada massa molecular. A maior parte dos mecanismos de cura envolve a polimerização activada por um catalisador ou por acção da temperatura, da radiação ultravioleta, de microondas ou da humidade [3],[19],[29].

3.2.1. Cura por UV

Na montagem de componentes na indústria electrónica é necessária a utilização de adesivos que curem rapidamente, pois o processo de ligação do chip ao substrato tem impacto na capacidade de produção e, consequentemente, no preço do produto [30]. Os adesivos curáveis por UV não têm como vantagem única o facto da cura ser rápida, a este facto acresce a redução de utilização de solventes orgânicos [31].

A cura por UV é, habitualmente, um processo que transforma monómeros funcionais, oligómeros ou pré-polímeros num polímero reticulado, através de uma reacção iniciada por espécies reactivas, geradas pela radiação UV [32],[33]. Esta reacção está esquematizada na Figura 32. Como já referido, a cura por UV requer um fotoiniciador, incluído na formulação inicial, a partir do qual começa a reacção de polimerização. Este deve absorver luz na faixa ultravioleta-visível, geralmente entre os comprimentos de onda de 250nm e de 550nm e converter a energia em intermediários reactivos [32].

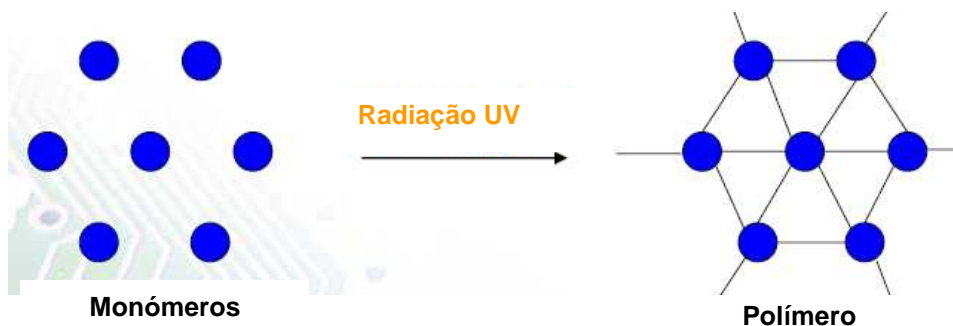


Figura 32. Representação esquemática do fenómeno de cura por UV.

A reacção de cura é normalmente dividida em três etapas: a iniciação, a propagação e a terminação. Este processo pode ser iniciado por acção de radicais livres,

como no caso dos acrílicos, ou por acção de iões, como por exemplo nas resinas epóxi [33]. As principais vantagens da cura por radicais livres são a rapidez, a variedade de resinas disponíveis e a eficiência energética. Na Figura 33 está esquematizada a reacção de polimerização do diacrilato por meio de radicais livres [32],[33].

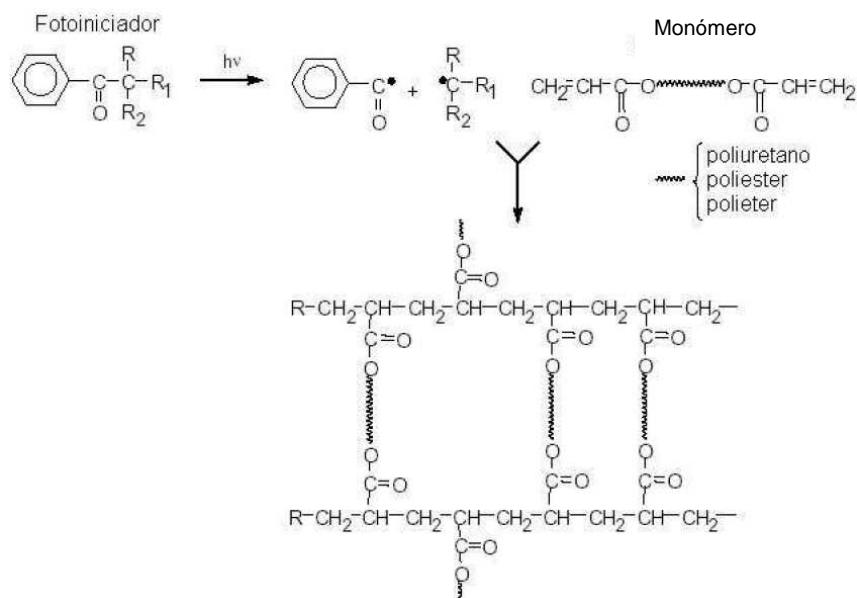


Figura 33. Polimerização por radical livre de um monómero diacrilato [32].

Por sua vez, a polimerização por acção de iões apresenta como maiores vantagens a baixa retracção volúmica, os baixos requisitos energéticos e a reduzida toxicidade dos monómeros. Na Figura 34 está exemplificada uma reacção de polimerização por meio de espécies iónicas [32],[33].

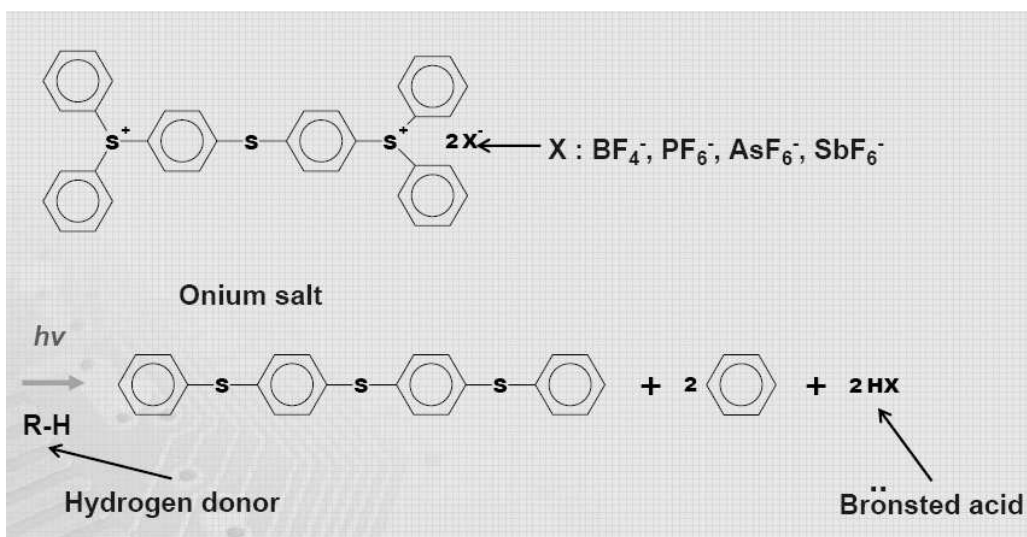


Figura 34. Representação esquemática da reacção de polimerização por acção de espécies iónicas [33].

Para que ocorra a cura por UV é necessário uma elevada intensidade da fonte de emissão, uma boa estabilidade da radiação e um tempo de vida prolongado da fonte

emissora de luz, pelo que a escolha das lâmpadas de UV deve ser cuidada. Nesta escolha deve ter-se em atenção aspectos como a frequência da emissão de radiação em função da gama de absorção do fotoiniciador, a intensidade da irradiação em função do tempo de exposição da amostra e a geometria do alvo. Normalmente são utilizadas lâmpadas de vapor de mercúrio, uma vez que emitem no seu espectro altas doses de radiação ultravioleta. Ao aplicar uma diferença de potencial entre os eléctrodos, o vapor de mercúrio é ionizado, gerando radiações de vários comprimentos de onda. Estas lâmpadas podem ser classificadas de acordo com a pressão de mercúrio no seu interior: baixa ($10^{-3} - 10$ mmHg), média ($10 - 10^3$ mmHg) e alta pressão de mercúrio ($10^3 - 8 \times 10^4$ mmHg) [32]-[34]. Por exemplo, o tempo de cura com uma lâmpada de 200 W de potência a 10 cm de distância é de cerca de 15 segundos [3].

Na aplicação em estudo neste trabalho o objectivo da cura por UV é obter uma fraca adesão entre as camadas após a interacção com o UV, de forma a ser possível a separação dos chips da *dicing tape*, para que sejam utilizados nas restantes etapas do processo. Este efeito está esquematizado na Figura 35.

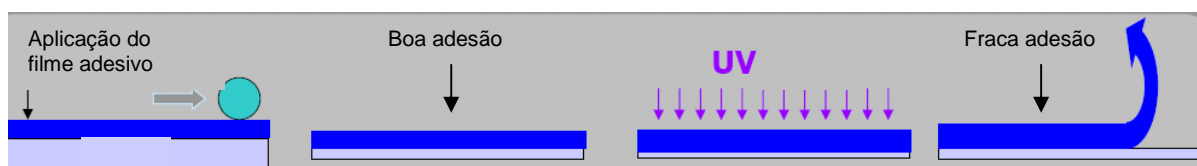


Figura 35. Representação do efeito da radiação UV nos filmes adesivos utilizados no *Pre Assembly*.

3.2.2. Adesivos para os produtos do tipo MCP

Habitualmente a ligação dos diferentes elementos no interior de *package* é feita por meio de adesivos de natureza epoxídica, colocados sobre o substrato por deposição, utilizando um *stencil*, numa etapa denominada *printing*. Os problemas mais comuns com a utilização este tipo de adesivos prendem-se com excesso de adesivo nas margens do chip, contaminação do *bonding pad*, vazios e delaminação entre o chip e o substrato. Para os chips mais finos, como os utilizados nos produtos MCP, os problemas referidos anteriormente, tornam-se ainda mais críticos [35]. Deste modo, foi desenvolvida uma nova geração de adesivos que procura minimizar estes efeitos, os adesivos de dupla face.

3.2.3. Adesivos de dupla face

O DAF surge na sequência deste desenvolvimento. Como filme adesivo evita questões como o excesso de material nas margens do chip e os vazios no interior do

adesivo [36]. Este é um adesivo sensível à pressão, de dupla face, cuja composição química inclui resinas acrílica, epoxi e fenólica, sílica e um adesivo acrílico curável por UV.

Os adesivos sensíveis à pressão (PSA's) são compostos por longas cadeias moleculares, cuja função é assegurar a adesão imediata mediante a aplicação de uma ligeira pressão [37].

O DAF foi combinado com o filme adesivo *Dicing tape*, dando origem à fita adesiva D-DAF – *Dicing Die Attach Film*, no sentido de reduzir etapas no processo – a aplicação de duas fitas adesivas em separado implicaria mais uma fase. A constituição química geral da estrutura D-DAF está apresentada na Tabela 2, de acordo com as informações do fornecedor.

Tabela 2. Composição química do adesivo D-DAF [11].

Designação	Espessura e constituição química	Valor nominal	Valor mínimo	Valor máximo	Unidade
Filme Protector	PET	38	33	43	µm
DAF (camada adesiva)	Espessura	40	37	43	µm
	Resina Epoxi		5	15	wt%
	Resina fenólica		5	15	wt%
	Sílica (diâmetro <1 µm)			10	wt%
	Resina acrílica	70	60	80	wt%
Adesivo	Espessura	10			µm
	Resina acrílica		60	70	wt%
<i>Dicing tape</i>	Espessura	100			µm
	Poliiolefina	100			%

Algumas das principais propriedades deste filme estão apresentadas na Tabela 3, com base na informação cedida pelo fornecedor deste material, nomeadamente a força adesiva entre DAF e *Dicing tape*, antes e após a cura por UV. O método de obtenção deste valor está explicado no Anexo I. Na tabela estão também apresentados os valores de Módulo de elasticidade, de coeficiente de expansão térmica e de absorção de humidade.

Tabela 3. Características do adesivo [11].

	Características	Observações	Valor
D-DAF	Força adesiva entre DAF e Dicing tape (N/25mm)	Antes de UV	1.5
		Depois de UV	<0.1
	Tempo de Vida (meses)		12
DAF	Resistência à torção da interface chip/DAF (MPa)	a 260°C depois da cura	4
	Módulo de Elasticidade (MPa)	A 35°C	200
		a 250°C	4
	Coeficiente de expansão térmica (ppm/°C)		120
	Absorção de Humidade (wt%)		0.5
	Temperatura de Decomposição (°C)	Perda de 5wt%	345
	Condutividade Térmica (W/m.K)		0.2
	Tensão de ruptura (MPa)		30
Dicing Tape	Alongamento (%)		190
	Tensão de ruptura (MPa)		33
	Alongamento (%)		300

Outra característica deste adesivo, e que condiciona a sua utilização durante o processo produtivo, é o seu tempo de vida à temperatura ambiente. A dependência face ao tempo, à temperatura ambiente e às condições de temperatura durante o processo está esquematizada na Figura 36. Estes aspectos implicam a definição de estratégias de controlo logístico do adesivo, bem como do processo de produção do MCP. O armazenamento na QPT é feito em câmaras frigoríficas à temperatura de -5°C, até o rolo de filme adesivo ser trazido para a linha de produção. Aqui e até ser utilizado, o adesivo fica cerca de quatro horas à temperatura ambiente com o objectivo de uniformizar a temperatura em todo o rolo. Depois de aberto o saco preto que envolve o rolo, este só pode ser utilizado até um máximo de trinta dias, sob pena de as suas características adesivas serem alteradas, devido ao contacto com a luz. Depois da sua aplicação e até ser utilizado em *Die Bond*, o D-DAF não pode estar mais de 90 dias sujeito às condições exteriores.

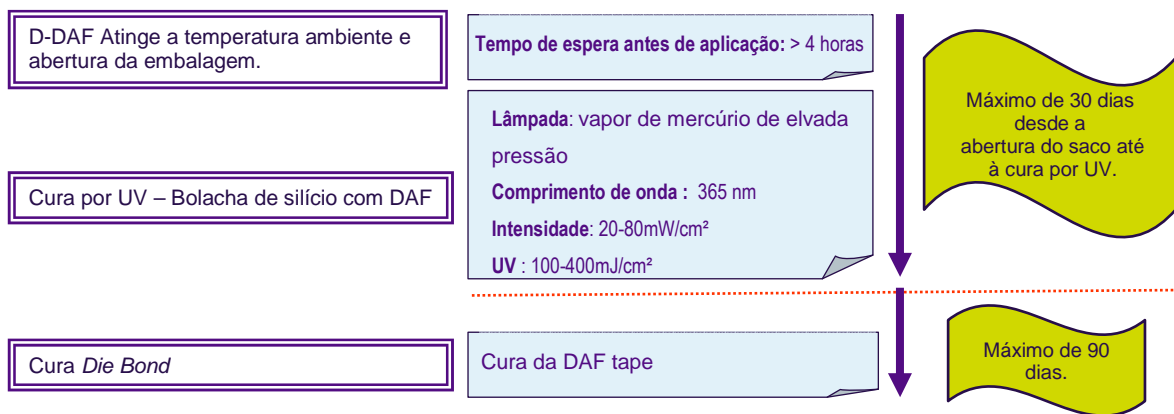


Figura 36. Dependência temporal do D-DAF.

Actualmente, o caminho a seguir no desenvolvimento destes adesivos prende-se com a alteração das características da *Dicing tape*, adequando-as ao processo por corte com feixe de laser, já que este apresenta melhores características na superfície de corte, não existindo rebarbas.

4. Descrição experimental

4.1. Preparação de Amostras no *Pre Assembly*

Neste trabalho foram preparados diferentes conjuntos de amostras: um deles para os testes de *Die Picking* e os outros para as análises por microscopia electrónica de varrimento, calorimetria diferencial de varrimento e espectroscopia de infravermelhos. Ambos os conjuntos foram preparados utilizando os equipamentos existentes nas instalações da QPT, para as tecnologias *Half Cut* e *Full Cut*. Estes equipamentos são os mesmos usados na linha de produção no *Pre Assembly*. Na preparação destas amostras não existiram alterações das condições normais de processamento para este produto.

Durante o processo no *Pre Assembly*, e entre as diversas etapas do mesmo, as bolachas de silício são transportados em cassetes. Estas são designadas por *wafer cassettes* quando se destinam ao transporte de bolachas de silício que ainda não foram montadas sobre a fita de suporte e a moldura plástica. Quando as bolachas de silício já possuem esta estrutura de suporte, as cassetes utilizadas para o seu transporte denominam-se *frame cassettes*. Ambos os tipos de cassetes estão representados na Figura 37 e na Figura 38.



Figura 37. *Wafer Cassette*

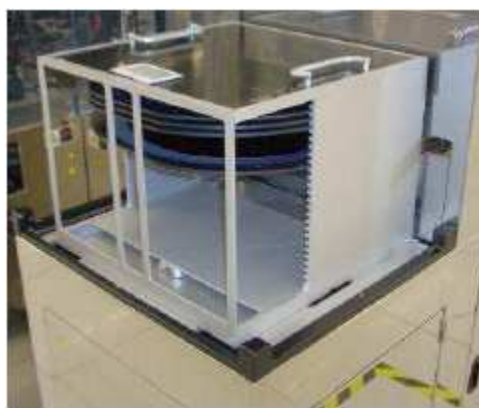


Figura 38. *Frame Cassete*

4.1.1. *Half Cut*

Começando pelas amostras preparadas utilizando a tecnologia de *Half Cut*. O corte mecânico parcial das bolachas de silício foi realizado no equipamento Dicing Saw DFD6361, fabricado pela DISCO Corporation (2005). A sua imagem e esquema de funcionamento são apresentados na Figura 39: a bolacha de silício é retirada da *wafer cassette* onde é transportada, é alinhada, cortada com discos diamantados, lavada e é novamente colocada na mesma posição na cassete inicial.

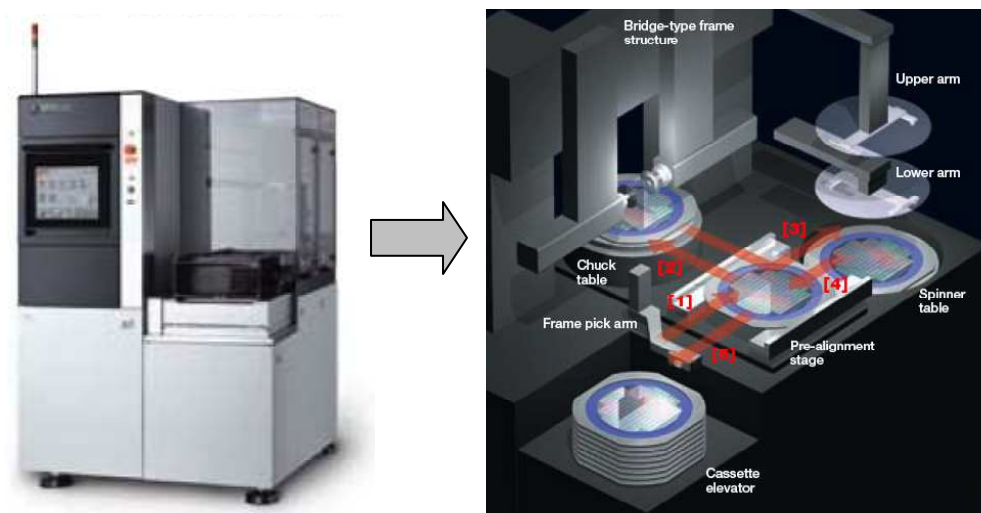


Figura 39. Imagem e esquema de funcionamento do equipamento DFD 6361 [13].

Os parâmetros de processo utilizados na etapa de corte mecânico são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros de processo na etapa de corte mecânico no método *Half Cut*.

Parâmetros	Valor
Profundidade de corte	175 μm
Velocidade de corte	60 mm/s
Rotação da lâmina	60 000 r.p.m.

A colocação da fita adesiva que protege a superfície activa da bolacha durante o desbaste mecânico foi efectuado no equipamento da LINTEC Corporation, modelo RAD3510 F12 (2008). Neste equipamento a sequência de operações inicia-se com a remoção da bolacha de silício da *wafer cassette*, seguida do seu transporte até à estação de alinhamento. Posteriormente, a fita adesiva é colocada sobre a parte activa da bolacha de silício. A fita adesiva é cortada à dimensão da bolacha e esta é reposta na cassete, na sua posição inicial. A imagem e o esquema de funcionamento deste equipamento são apresentados na Figura 40.

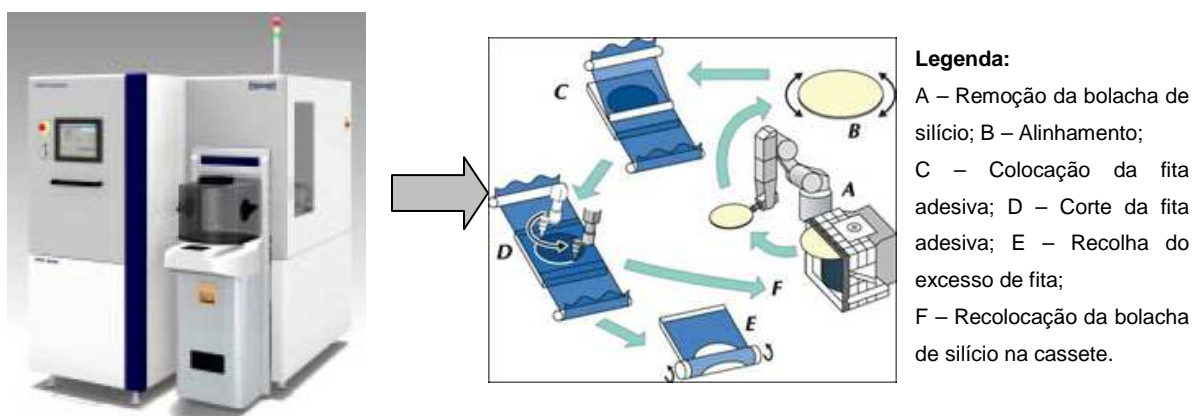


Figura 40. Imagem e esquema de funcionamento do equipamento RAD3510 F12 [38].

Nesta etapa os parâmetros de processo utilizados foram os mencionados na tabela abaixo.

Tabela 5. Parâmetros de processo na etapa de colocação da fita adesiva na parte activa da bolacha de silício.

Parâmetros	Valor
Força exercida na fita adesiva	5 N
Velocidade de colocação	20 mm/s
Velocidade de corte	200 mm/s

Na etapa seguinte de processamento foram utilizados os equipamentos DFG8560 (2005) e DFM2700 (2007) ambos da DISCO Corporation. Este é um sistema integrado de dois equipamentos responsáveis por várias operações. Entre elas o desbaste mecânico das bolachas de silício e a colocação de uma fita adesiva de suporte sobre a superfície não activa da bolacha e a moldura plástica – a *Dicing tape* para os produtos padrão ou o D-DAF para os produtos MCP. Neste equipamento realizam-se também as etapas de remoção da fita adesiva protectora colocada na fase anterior e a cura por radiação UV da *Dicing tape*.

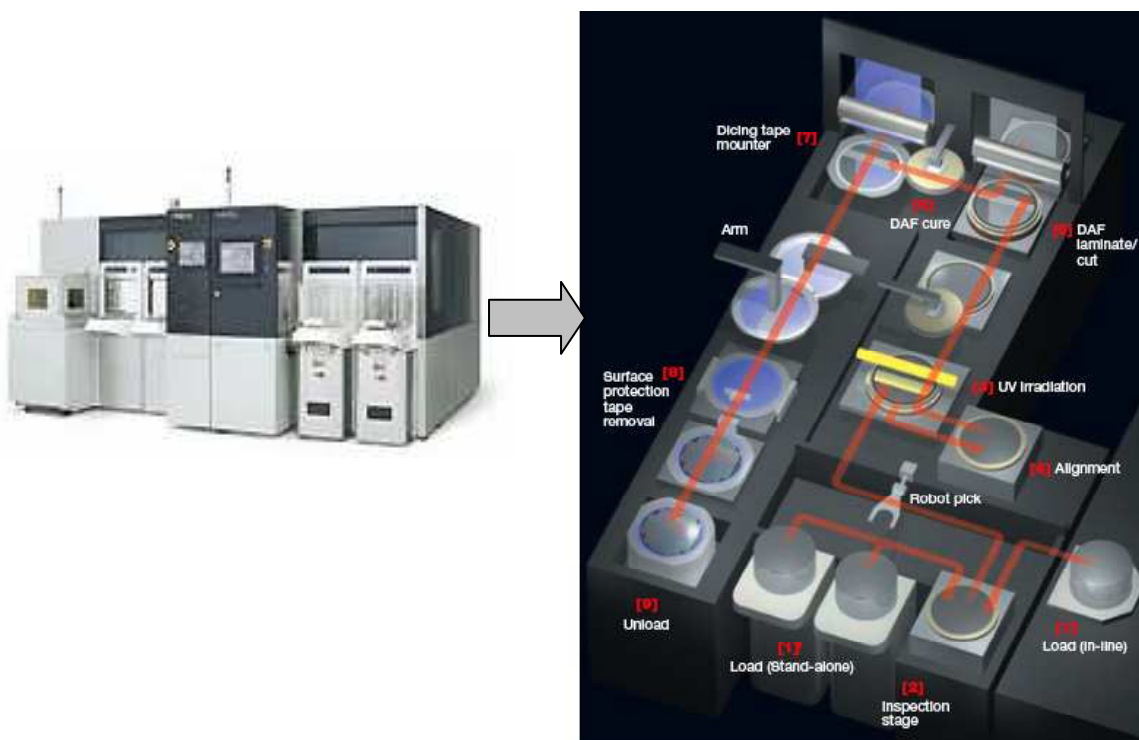


Figura 41. Imagem e esquema de funcionamento dos equipamentos DFG8560 e DFM2700 [13].

Nesta etapa os parâmetros utilizados foram os listados na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros de processo na etapa de desbaste mecânico e de colocação da fita adesiva de suporte no método *Half Cut*.

Parâmetros	Valor
Espessura retirada no desbaste mecânico	680 µm
Velocidade de colocação da fita adesiva	15 mm/s
Tempo de exposição à radiação UV	30 s
Temperatura de colocação da fita adesiva	60 °C

Por fim, o corte a laser do DAF foi efectuado num equipamento da DISCO Corporation, modelo DFL7160 (2007), em que o laser é do tipo Nd:YAG (Neodímio: *Yttrium Aluminium Garnet*). No interior deste equipamento a bolacha de silício é coberta por um químico, de forma a proteger a superfície activa durante o corte a laser. Em seguida, é feito o alinhamento da bolacha de silício. É, então, efectuado o corte do DAF com o feixe laser, cuja focagem é feita sobre o filme, tendo como referência (ponto 0) a superfície activa do produto. Após esta etapa, a bolacha de silício é lavada e recolocada na *frame cassette* inicial. Estas operações estão esquematicamente apresentadas abaixo na Figura 42.

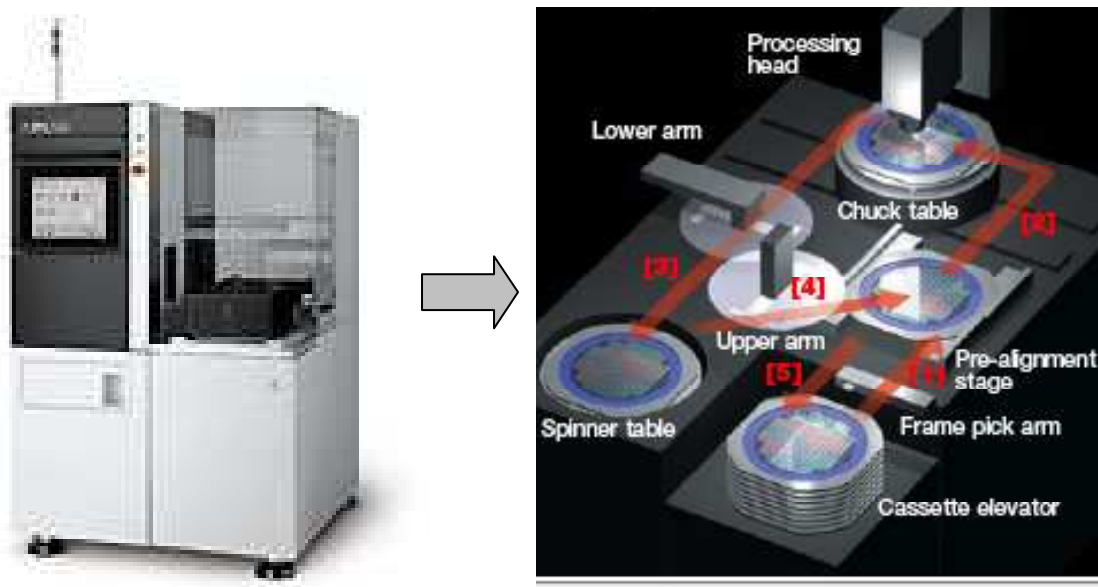


Figura 42. Imagem e esquema de funcionamento do equipamento DFL 7160 [13].

Os parâmetros de processamento das amostras neste equipamento são os enunciados na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros de processo na etapa de corte por laser no método *Half Cut*.

Parâmetros	Valor
Potência do feixe laser	2,5 W
Frequência do feixe laser	50 kHz
Distância de focagem	-0,150 mm
Velocidade de avanço	100 mm/s

4.1.2. Full Cut

Na preparação das amostras utilizando a tecnologia de *Full Cut* utilizou-se o equipamento RAD3500 F12 da LINTEC Corporation (2008), já descrito no ponto 4.1.1, PG300RM (2008) e A-WD-300TX (2008) ambos fabricados por Accretech Tokyo Seimitsu. O equipamento PG300RM realiza o desbaste mecânico da bolacha de silício até à sua espessura final, seguido de um polimento fino químico e mecânico. Depois é colocada uma fita adesiva sobre a parte não activa da bolacha de silício e sobre uma moldura plástica, que serve suporte, e remove-se a fita adesiva protectora da parte activa da bolacha de silício. A imagem e o esquema de funcionamento deste equipamento são apresentados na Figura 43.

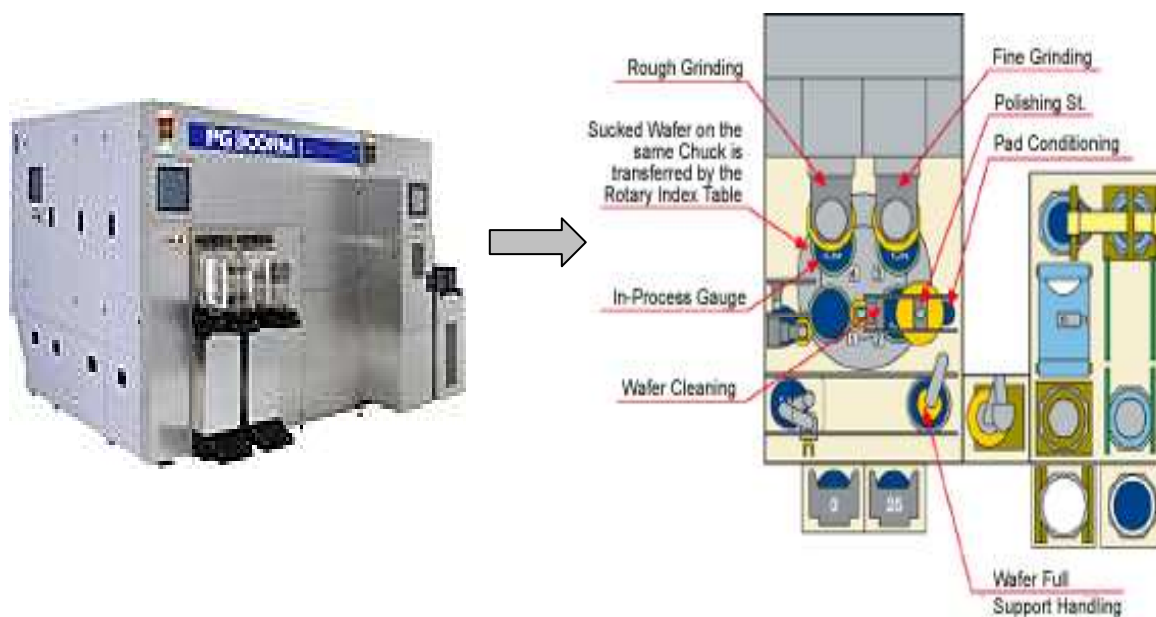


Figura 43. Imagem e esquema de funcionamento do equipamento PG300RM [12].

No equipamento PG300RM as bolachas de silício foram processadas com os parâmetros expressos na Tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros de processo na etapa de desbaste mecânico e de colocação da fita adesiva de suporte no método *Full Cut*.

Parâmetros	Valor
Espessura retirada no desbaste mecânico	680 µm
Espessura retirada no polimento	1,5 µm
Velocidade de colocação da fita adesiva	15 mm/s
Temperatura de colocação da fita adesiva	60 °C

Por sua vez, o equipamento A-WD-300TX foi utilizado para efectuar o corte mecânico dos chips e do DAF, à mesma largura das unidades funcionais. Este corte é feito com recurso a dois discos diamantados, que percorrem a amostra em movimentos sequenciais: primeiro um disco de maior espessura (lâmina 1) corta somente parte da bolacha de silício, e posteriormente um disco mais fino (lâmina 2) completa a totalidade da espessura da bolacha de silício. Estes passos do corte para um produto do tipo MCP com DAF estão representados no esquema da Figura 44.

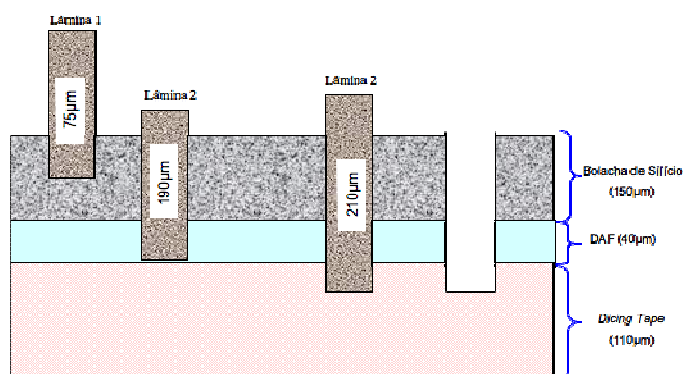


Figura 44. Esquema do corte mecânico dos produtos MCP com DAF no equipamento A-WD-300TX.

Depois de completo o corte, a bolacha de silício é lavada com água desionizada e seca com ar comprimido, sendo posteriormente realizada a cura do adesivo por radiação UV. A imagem e as respectivas partes constituintes deste equipamento são apresentadas na Figura 45.

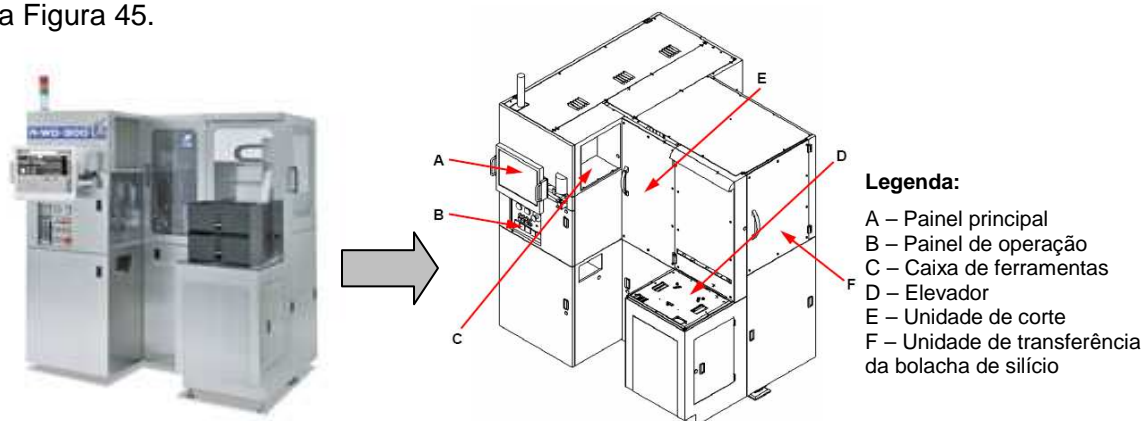


Figura 45. Imagem e partes constituintes do equipamento A-WD-300TX [12].

Nesta etapa os principais parâmetros utilizados no processamento das bolachas de silício foram os mencionados na Tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros de processo na etapa de corte mecânico e cura por UV no método *Full Cut*.

Parâmetros	Valor
Velocidade de corte da lâmina 1	50 mm/s
Velocidade de corte da lâmina 2	60 mm/s
Rotação da lâmina 1	60 000 r.p.m.
Rotação da lâmina 2	45 000 r.p.m.
Tempo de exposição à radiação UV	30 s

4.2. Testes de *Die Picking*

Os testes de *Die Picking* foram efectuados num equipamento de modelo 9022 Swissline da marca Alphasem (2007), existente nas instalações da QPT e representado na Figura 46.



Figura 46. Imagem do equipamento 9022 Swissline da Alphasem [9].

Os testes consistiram na remoção dos chips da bolacha de silício, onde se avaliou se era ou não possível retirá-los, ou seja, se o processo em *Pre Assembly* tinha ou não sido concluído com sucesso. Também aqui as condições de teste foram iguais às de processamento do produto do tipo MCP. Os principais parâmetros para a realização destes testes estão mencionados na Tabela 10.

Tabela 10. Parâmetros de processo na etapa de *Die Picking*.

Parâmetros	Valor
Altura das agulhas de ejeção	0,4 mm
Tempo de ejeção	0,2 s

4.3. Microscopia Electrónica de Varrimento

As superfícies dos chips e dos adesivos foram observadas recorrendo ao microscópio electrónico de varrimento modelo SU-70 FEG SEM da Hitachi (2007), operado a 4kV, a 10kV ou a 15kV. Este equipamento foi disponibilizado pelo Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro. As amostras foram recobertas com carbono.

4.4. Calorimetria Diferencial de Varrimento

Para a caracterização do comportamento do adesivo em estudo com a variação da temperatura recorreu-se a um equipamento de Calorimetria Diferencial de Varrimento com o modelo DSC-60 da SHIMADZU (2003), existente nas instalações da Escola Superior Aveiro-Norte da Universidade de Aveiro. Os ensaios foram realizados com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min desde a temperatura ambiente até 300°C, com cadinhos de alumínio selados, com o cadinho padrão selado e vazio. As amostras foram cortadas e colocadas em pequenas porções nos cadinhos de alumínio. No Anexo II é feita uma breve descrição desta técnica e dos seus princípios de funcionamento.

4.5. Espectroscopia de Infravermelho

O espectrofotómetro de infravermelho utilizado foi disponibilizado pela Escola Superior Aveiro-Norte da Universidade de Aveiro. Este equipamento é da marca SHIMADZU, modelo IR Prestige – 21 (2005), com Transformadas de Fourier (FTIR). Os espectros de absorção no infravermelho foram registados para uma gama de número de onda de 4000-400cm⁻¹, com auxílio de uma célula de Reflectância Total Atenuada (ATR – *Attenuated Total Reflectance*). As amostras foram cortadas e colocadas directamente sobre a célula de ATR.

Sendo esta uma técnica de grande importância na identificação de polímeros será sucintamente descrita no Anexo III.

5. Resultados e discussão

5.1. Comportamento do adesivo em *Die Picking*

Quando existem problemas durante a aplicação de adesivos no *Pre Assembly*, estes reflectem-se no desempenho dos produtos e no rendimento da etapa seguinte, o *Die Bond*. No caso do produto em estudo, a principal dificuldade de processamento nesta etapa prende-se com a adesão excessiva dos chips com DAF à *Dicing tape*, impedindo que sejam retirados da bolacha de silício e colocados sobre o substrato. No entanto, nas observações efectuadas em produção, verifica-se que estas dificuldades só surgem quando a tecnologia de processamento é a de *Half Cut*. Para o processo de *Full Cut* não existem perdas de unidades por adesão excessiva à *Dicing tape*.

Com base nestas observações, conduziu-se este estudo no sentido de compreender porque é que esses problemas de adesão excessiva não se verificam quando o produto é processado pelo método *Full Cut*. No planeamento dos ensaios realizados procurou isolar-se a causa dos problemas observados em *Die Bond*, relacionada com o processamento das bolachas de silício e com a aplicação do adesivo D-DAF no *Pre Assembly*. As considerações acerca de cada um destes factores, identificados nas formas ovais do fluxograma da Figura 47, serão relatadas de seguida.

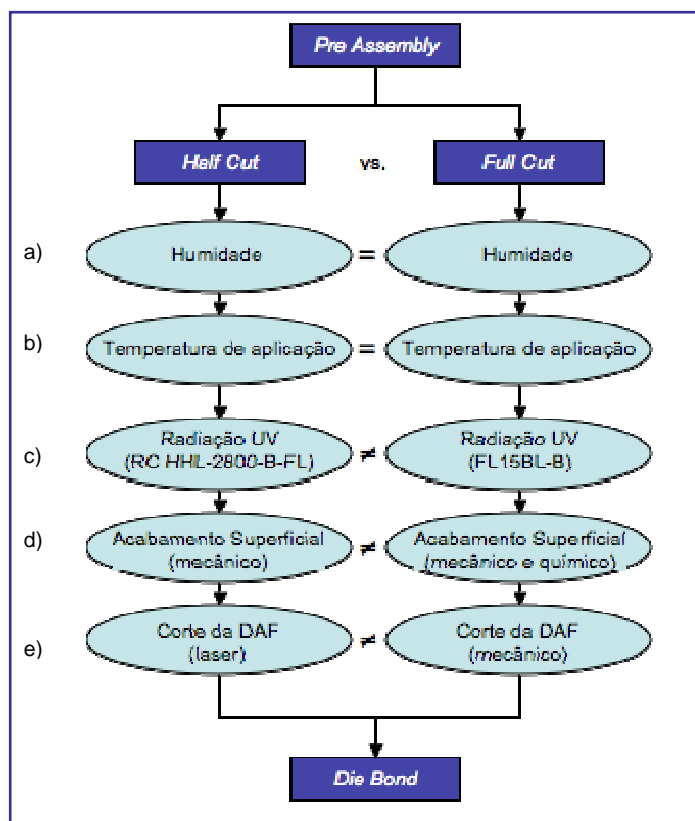


Figura 47. Factores críticos para o comportamento do adesivo DAF nos processos *Half Cut* e *Full Cut*.

Consequentemente, investigaram-se quais os factores possivelmente críticos para o processo e identificaram-se os seguintes, como condicionantes do comportamento do adesivo D-DAF e que pudessem distinguir os métodos *Half Cut* e *Full Cut*: a humidade, a temperatura de aplicação, a radiação UV, o acabamento superficial e a radiação laser.

a) Humidade

O efeito nefasto da presença de água no comportamento de adesivos é bem conhecido [18],[39]. Neste caso, a humidade existente no processo e que pudesse entrar em contacto com o adesivo, seria consequência da presença de água durante o corte e o desbaste mecânicos das bolachas de silício. No entanto, em ambas as tecnologias, *Half Cut* e *Full Cut*, efectua-se uma utilização semelhante de água e esta é eliminada do produto da mesma forma – por secagem com ar comprimido, com rotação em simultâneo, da bolacha de silício. Por isso, este factor não foi considerado como crítico para este estudo, já que não é diferenciador dos dois métodos.

b) Temperatura de aplicação

Os efeitos da temperatura nas características do adesivo e sobre o comportamento da junta adesiva têm vindo a ser bastante estudados, nomeadamente as suas consequências para a força adesiva [40],[41]. No que concerne à temperatura de aplicação do adesivo D-DAF, mais uma vez não existe diferença entre as tecnologias *Half Cut* e *Full Cut*. Como referido no capítulo 4.1, este adesivo é colocado a uma temperatura de 60°C em ambos os métodos, pelo que este factor não será causador da diferença de comportamento observada entre as tecnologias mencionadas.

c) Radiação UV

Por sua vez, a interacção com radiação UV apresenta algumas diferenças entre os métodos em estudo. Embora, o tempo de exposição seja semelhante, previamente mencionado no capítulo 4.1, as características das lâmpadas UV são distintas. No processo *Half Cut* (equipamento DFM2700) utiliza-se uma lâmpada de vapor de mercúrio em alta pressão, com a referência ORC HHL-2800-B-FL, que emite num comprimento de onda de 365nm. Por sua vez, na tecnologia *Full Cut* (equipamento A-WD-300TX) é utilizada uma lâmpada UV de luz negra, com a referência FL15BL-B, que é desenhada para emitir somente na gama de 320nm a 400nm. As características das lâmpadas podem influenciar o processo de cura do adesivo de natureza acrílica, condicionando a adesão do DAF à *Dicing tape*. Por exemplo, a variação das condições de emissão da

radiação podem originar uma reacção de cura incompleta, conduzindo a uma distribuição irregular da adesão na interface do adesivo com a *Dicing tape*.

d) Acabamento superficial

Quanto ao acabamento superficial da parte não activa das bolachas de silício, as tecnologias *Half Cut* e *Full Cut* apresentam diferenças. Estas são consequências de desbastes distintos na superfície não activa da bolacha de silício, já que em *Half Cut* este é somente mecânico e em *Full Cut* existe uma combinação de acções mecânica e química, como mencionado no capítulo 2.2. O diferente acabamento superficial poderia condicionar a adesão do adesivo D-DAF, uma vez que este é aplicado sobre a parte não activa da bolacha de silício, ou seja, na superfície sujeita a desbastes distintos.

e) Corte do DAF

Por último, o corte a laser só por si já é um elemento diferenciador das tecnologias *Half Cut* e *Full Cut*, uma vez que nesta última a etapa não existe e o corte do DAF é mecânico. Adicionalmente, o corte por laser pode ser considerado como parâmetro crítico no desempenho do adesivo, já que pode provocar um aumento da temperatura da amostra durante a operação, o que pode levar a alterações de ordem química ou física, modificando as propriedades adesivas.

Resumindo, seleccionaram-se como factores mais críticos o acabamento superficial, a cura por UV e o corte a laser. Para eliminar possíveis diferenças entre as propriedades dos rolos da fita adesiva armazenados, foram preparadas amostras com D-DAF de lotes diferentes do adesivo.

As várias amostras seguiram fluxos diferentes de processamento. Para cada uma das sequências e etapas realizadas foram preparadas três bolachas de silício, exactamente com as mesmas condições de processo. A experiência foi desenhada recorrendo aos Métodos de Taguchi¹¹, dos quais resultou a matriz de experiências apresentada na Tabela 11. Esta matriz pressupunha quatro ensaios (matriz L4) com diferentes características, no entanto o ensaio número 4 não pôde ser concretizado por limitações do equipamento. Foi então conduzida uma outra experiência (ensaio número 5) que serviu como referência das condições padrão para o processo *Half Cut*, por oposição ao ensaio número 1, que é referência para o processo de *Full Cut*.

¹¹ Os Métodos de Taguchi, no desenho de experiências pressupõem o estudo de vários factores de uma forma simples e simultaneamente. São construídas matrizes ortogonais que definem o número mínimo de ensaios para uma determinada experiência, de acordo com o número de factores e de níveis a considerar [42].

No sentido de avaliar uma nova forma de processamento dos produtos MCP com DAF no *Pre Assembly* foi executado mais um ensaio (número 6) onde se procurou verificar se a ordem das operações “cura por UV” e “corte por laser” influenciava o desempenho na etapa seguinte. Prepararam-se, então, mais três bolachas de silício em que a sequência de processo foi a seguinte: corte mecânico das bolachas de silício por *Half Cut*, seguido do desbaste mecânico e aplicação do D-DAF também em *Half Cut*. No entanto, não foi efectuada a cura do adesivo imediatamente; a bolacha foi primeiro sujeita ao corte a laser e só depois à cura por UV. Todas as amostras para estes ensaios foram preparadas com parâmetros de processo iguais aos utilizados em produção contínua para este tipo de produto, já referidos no capítulo 4.1.

Tabela 11. Matriz de experiências para os ensaios de *Die Picking*.

Ensaio	Etapas		
	Cura por UV	Acabamento superficial	Tipo de Corte
1	Full Cut	Full Cut	Full Cut
2	Full Cut	Half Cut	Half Cut
3	Half Cut	Full Cut	Half Cut
4	Half Cut	Half Cut	Full Cut
5	Half Cut	Half Cut	Half Cut

Nos ensaios em *Die Picking* foram testadas as trinta bolachas de silício (três por ensaio, para os cinco ensaios e para os dois lotes de D-DAF), sendo efectuado o teste de remoção a todos dos chips, num total de cerca de 615 por bolacha de silício. Os resultados destes testes estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Resultados dos ensaios de *Die Picking* para o lote de DAF número N7X295B-05A.

Lote de DAF	Ensaio	Resultados de <i>Die Picking</i> (número de chips não removidos/total)		
		Bolacha #1	Bolacha #2	Bolacha #3
N7X295B-05A	1	0/615	0/615	0/615
	2	30/615	26/615	35/615
	3	297/615	305/615	287/615
	5	67/615	83/615	75/615
	6	0/615	0/615	0/615

Os resultados obtidos para o ensaio número 1, confirmam as observações efectuadas em produção contínua do MCP com DAF: não ocorrem falhas durante *Die Picking* para bolachas processadas por *Full Cut*. Mais uma vez esta experiência confirma,

o processo de *Half Cut* (ensaio número 5) não é o ideal para estes produtos, sendo o número de falhas por bolacha de silício de cerca de 10% do número total de chips.

O ensaio número 3 comprova que as dificuldades de processamento em *Die Bond* não são resultado de um acabamento superficial da parte não activa da bolacha de silício, uma vez que o uso de um polimento mecânico e químico não melhorou o desempenho em *Die Bond*. O número muito elevado é também devido a perdas causadas por dificuldades de processamento, por limitações dos equipamentos.

Quanto à experiência número 2, esta apresenta melhores resultados quando comparada com a número 5, apesar de ainda não serem satisfatórios do ponto de vista industrial, uma vez que representam perdas de cerca de 5% em cada bolacha de silício. A diferença de rendimento neste ensaio pode indicar que a cura do adesivo conseguida no processo de *Full Cut* é mais extensa que a obtida na tecnologia *Half Cut*. No entanto, não foi possível neste estudo avaliar se a reacção de cura do adesivo acrílico foi completa.

O rendimento do ensaio número 6 igualou o do ensaio número 1, que representava o processamento por *Full Cut*, ou seja, conseguiu-se equiparar às melhores condições obtidas em produção contínua. A experiência número 6 foi desenhada não só com perspectiva de avaliar se a ordem das operações “cura por UV” e “corte por laser” influenciava o desempenho das bolachas produzidas pela tecnologia *Half Cut*, mas também com o objectivo de encontrar um processo alternativo ao *Full Cut*. Cumprindo-se este último objectivo, seria possível aproveitar o equipamento de corte por laser que se encontra parado no *Pre Assembly*, devido aos maus resultados em *Die Bond*. Assim, reduzir-se-iam custos e obter-se-ia uma nova forma de processamento dos produtos MCP com DAF, tornando o processo em *Pre Assembly* mais flexível. No entanto não foi possível implementar esta alteração processual uma vez que implicaria a requalificação do produto em causa, bem como do seu método de processamento. Acresce ainda a esta razão, o facto desta mudança implicar alterações logísticas de grande ordem no transporte das bolachas de silício entre as diversas etapas, uma vez que não existe uma unidade de UV acoplada ao equipamento de corte por laser.

Analisando os resultados globalmente, confirmou-se a escolha na QPT do método *Full Cut* como principal tecnologia para o processamento dos produtos MCP com DAF. Este bom desempenho foi também conseguido quando a cura do adesivo é realizada somente após o corte dos chips e do DAF, podendo esse ser um bom método alternativo. Para completar estes dados e procurar melhor entender os resultados, foram utilizados outros métodos analíticos apresentados no capítulo seguinte.

5.2. Caracterização do adesivo D-DAF

5.2.1. Análise por SEM

As análises por microscopia electrónica de varrimento realizaram-se com o objectivo de observar diferentes superfícies de chips que demonstraram bom e mau desempenho em *Die Bond*, procurando identificar diferenças que contribuíssem para uma melhor compreensão deste fenómeno. As observações efectuadas serviram também para caracterização das superfícies do adesivo e do chip.

As amostras recolhidas e preparadas para observação no SEM foram obtidas nas etapas de *Pre Assembly* e de *Die Bond*, com os parâmetros normais de produção. As imagens estão apresentadas nas figuras abaixo. As duas primeiras imagens da Figura 48 correspondem a um chip cuja remoção em *Die Bond* foi bem sucedida, sendo representações da superfície do DAF (A) e da *Dicing tape* (B). Por sua vez, as imagens C e D dizem respeito às superfícies do DAF e da *Dicing tape* de um chip cuja remoção não foi bem sucedida.

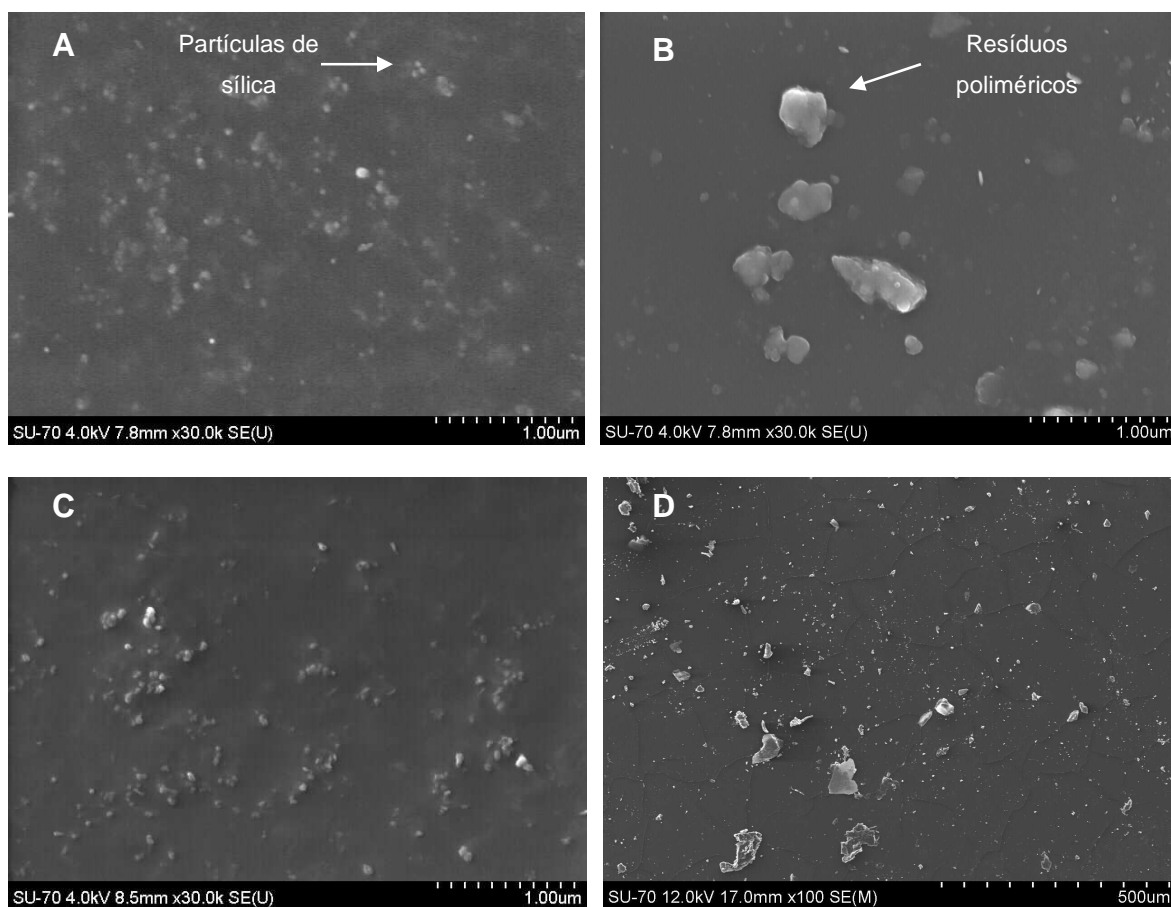


Figura 48. Superfície do DAF e da *Dicing Tape* de um chip cuja remoção foi bem sucedida (A e B) e de um chip cuja remoção não foi possível efectuar (C e D).

Nas imagens acima é possível distinguir a presença de partículas de sílica dispersas na matriz polimérica, como indicado pelo fornecedor (Tabela 2). Comparando as imagens A e C verifica-se uma distribuição semelhante destas partículas na matriz de adesivo DAF. São também visíveis nas quatro imagens acima a existência de aglomerados de polímero, que é consequência do arrancamento do chip com DAF da *Dicing Tape*, ficando resíduos do adesivo acrílico já curado por UV, em ambas as superfícies. Resumindo, na observação das imagens obtidas não se identificam diferenças significativas entre as superfícies retratadas, que possam explicar as discrepâncias de desempenho em produção contínua, isto é, a constituição e morfologia das interfaces são semelhantes nos casos do chip com bom e com mau desempenho em *Die Bond*.

No seguimento dos ensaios realizados na QPT e no sentido de caracterizar a superfície não activa do chip no que diz respeito ao seu acabamento final, observaram-se amostras sujeitas somente ao desbaste mecânico (*Half Cut*) e outras sujeitas ao desbaste mecânico e químico (*Full Cut*). As imagens obtidas estão agrupadas na Figura 49, onde A corresponde à superfície de um chip processado por *Half Cut* e cuja remoção em *Die Bond* foi bem sucedida, e B a uma unidade também sujeita ao processo *Half Cut*, mas cuja remoção em *Die Bond*, não foi possível executar. A imagem C da mesma figura diz respeito a um chip processado por *Full Cut*, que apresentou um bom desempenho na etapa de *Die Bond*.

Por observação das imagens da Figura 49, conclui-se que o acabamento superficial obtido pelo método de *Full Cut* é muito mais fino que o obtido pelo processo de *Half Cut*. Este é um resultado expectável, já que o desbaste mecânico e químico, realizado com recurso a um pano de polimento e a uma dispersão de carácter básico, permite a obtenção de uma superfície muito menos rugosa. Apesar desta diferença notória entre os dois processos, no que ao acabamento superficial diz respeito, nos ensaios do capítulo 5.1 realizados na QPT provou-se que este não é um factor crítico no desempenho do produto em *Die Bond*. De facto, durante o processo industrial na QPT nunca foi observada a separação do DAF da superfície não activa do chip, aquando da etapa de *Die Picking*, indicando uniformidade da adesão entre as referidas superfícies. O facto do acabamento superficial não influenciar o rendimento da etapa a seguir ao processo *Pre Assembly* também pode ser justificado pelo facto de não ser a interface chip/DAF a que é sujeita a maior esforço, uma vez que a separação deve acontecer pela interface DAF/*Dicing Tape*.

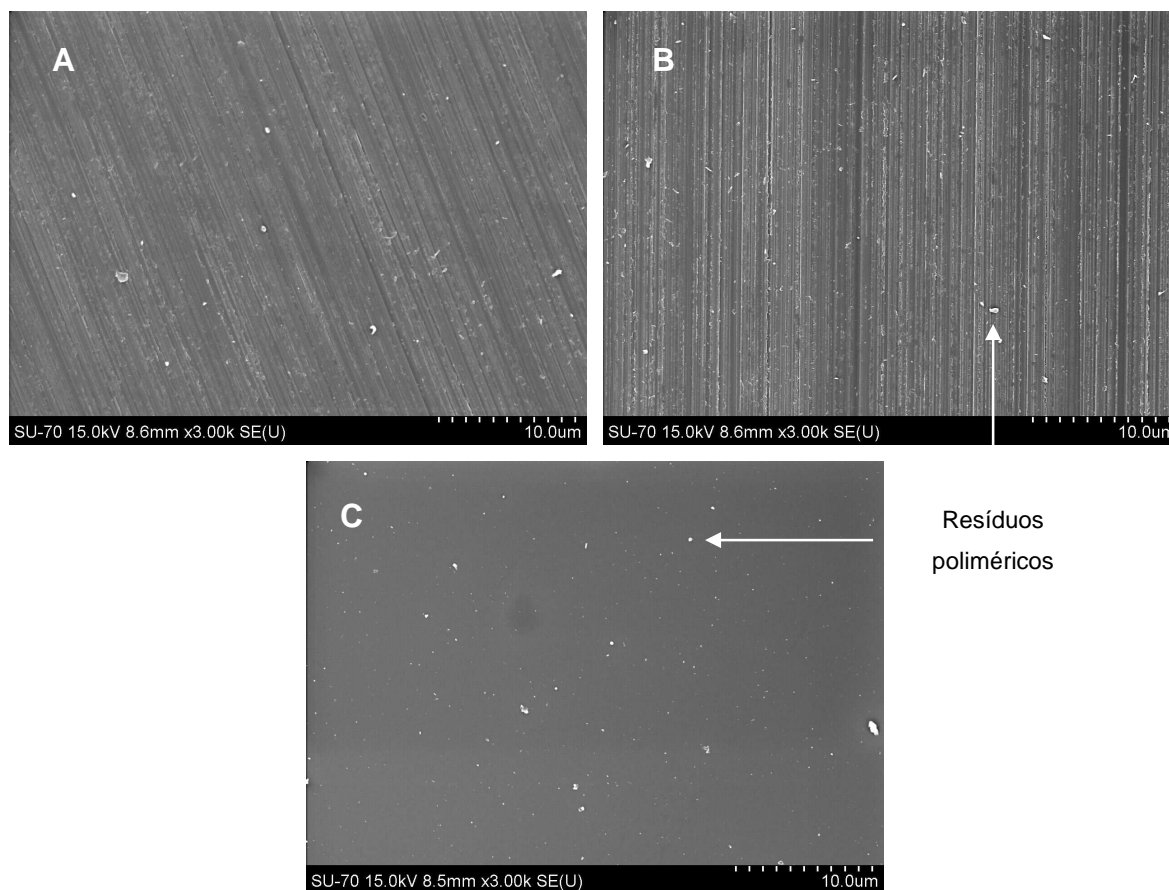


Figura 49. Superfície de chips com diferentes acabamentos superficiais: A e B foram processados por *Half Cut* e C por *Full Cut*.

A observação de superfícies em corte no microscópio electrónico de varrimento permite-nos observar as interfaces das estruturas e verificar a existência ou não de descontinuidades na mesma. Estas tiveram também como objectivo comparar os processos *Full Cut* e *Half Cut* na zona de corte.

Assim, a Figura 50 mostra o corte da estrutura constituída pelo chip, pelo DAF e pela *Dicing tape*. Por medições efectuadas com recurso ao equipamento de SEM, pôde confirmar-se que as espessuras das diferentes camadas estavam de acordo com os valores fornecidos pelo fabricante, apresentados na Tabela 2.

Ao percorrer todo o comprimento desta amostra em corte, foi possível verificar a uniformidade de interface entre o Chip e o DAF, não existindo zonas de separação. Este facto apoia as observações feitas durante o processo produtivo referidas na análise das imagens anteriores. Foi ainda possível observar que a estrutura apresentada na Figura 50 se repete ao longo do comprimento do chip, o que salienta, novamente, uma coerência nas interfaces do adesivo D-DAF.

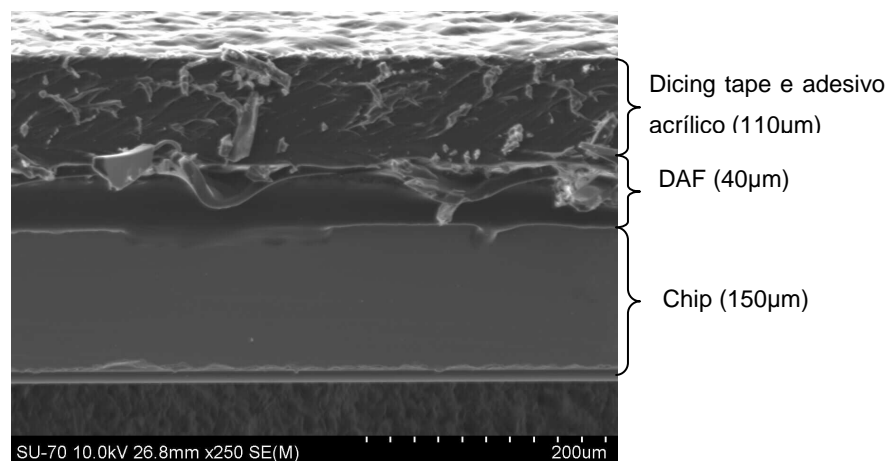


Figura 50. Vista em corte do sistema chip, DAF e *Dicing tape* produzido com a tecnologia Full Cut.

A Figura 51 encerra as imagens do corte de um chip produzido por *Full Cut* (A), que apresenta obviamente um bom desempenho em *Die Bond*, e de um chip cujo DAF foi cortado a laser, ou seja, que foi produzido por *Half Cut* e cuja remoção da *Dicing Tape* não foi possível realizar. Aqui é visível que o corte realizado com recurso a um feixe laser é mais regular, ao passo que o corte mecânico origina muitas rebarbas no DAF e, sobretudo, na *Dicing Tape*. No entanto estas rebarbas não produzem consequências nefastas, como por exemplo a separação entre camadas, pelo que a sua existência não é uma problemática a considerar neste estudo.

Na imagem B da figura abaixo observa-se a existência de uma mancha (assinalada com a seta branca) mais escura na superfície de silício junto ao DAF a todo o comprimento do chip. Esta mancha pode ser consequência da interação com o feixe laser, durante o corte do DAF. A sua existência é um sinal da elevada temperatura a que a estrutura chip/D-DAF é sujeita e, que como já foi discutido anteriormente, pode trazer alterações às características do adesivo e ter consequências nefastas para o seu desempenho.

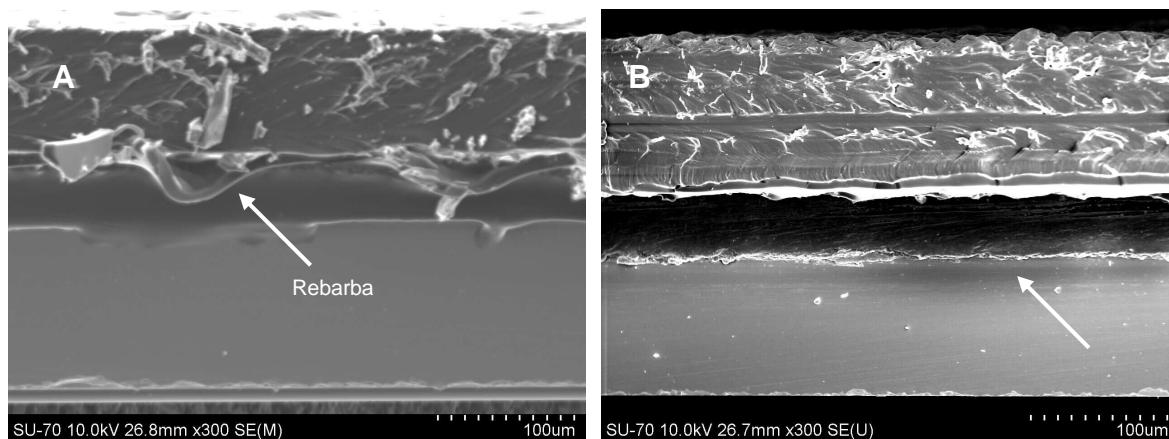


Figura 51. Vista em corte de chips produzidos A) por *Full Cut* e B) por *Half Cut*.

5.2.2. Ensaios de FTIR

Com a construção de espectros de absorção no infravermelho procurou-se obter mais informações acerca das características químicas dos materiais envolvidos na estrutura da fita adesiva D-DAF, como representada na Figura 17. Pretendeu-se, ainda, confirmar as informações fornecidas pelo produtor do adesivo sobre a composição química das diferentes camadas, referenciadas na Tabela 2.

As amostras foram preparadas de forma a que pudessem ser analisadas por FTIR com auxílio da célula de ATR, como ilustrado na Figura 52. Procurou-se caracterizar cada uma das camadas existentes no adesivo D-DAF e as diferentes interfaces, cortando as amostras à dimensão da célula. Nestas análises, as amostras não foram sujeitas a qualquer tratamento térmico ou com UV.

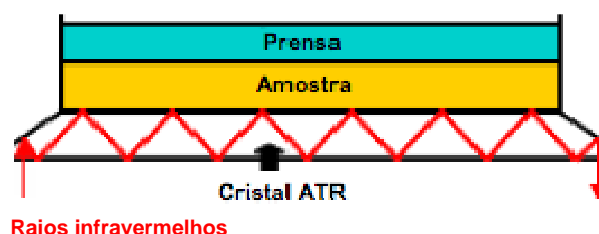


Figura 52. Esquema de colocação das amostras no equipamento FTIR [33].

Deste modo foram realizados cinco ensaios, descritos na Tabela 13, com objectivo de analisar o filme protector, as interfaces do DAF com o filme protector e com a *Dicing tape*, isto é, com o adesivo curável por UV, e ainda a superfície da *Dicing Tape* em contacto com o adesivo curável por UV e a sua face sem adesivo. Os espectros obtidos estão apresentados nas figuras seguintes.

Tabela 13. Descrição dos ensaios realizados por FTIR.

Ensaio	Descrição
1	Filme protector do DAF
2	Interface de DAF com o filme protector
3	Interface do DAF com o adesivo curável por UV
4	Interface da <i>Dicing tape</i> com o adesivo curável por UV
5	Interface sem adesivo da <i>Dicing tape</i>

No ensaio número 1 analisou-se o filme protector que, de acordo com as informações do fornecedor, se trata de um PET. Estes dados foram confirmados nesta experiência, já que existe uma correspondência de picos característicos entre a amostra e o espectro número 56, correspondente a um PET, da base de dados *IR's Polymers* existente no computador acoplado ao equipamento FTIR. Na Figura 53 pode observar-se a

sobreposição dos espectros da amostra e da base de dados. Foram destacados os picos coincidentes e que se concluiu pertencerem aos grupos funcionais característicos do PET.

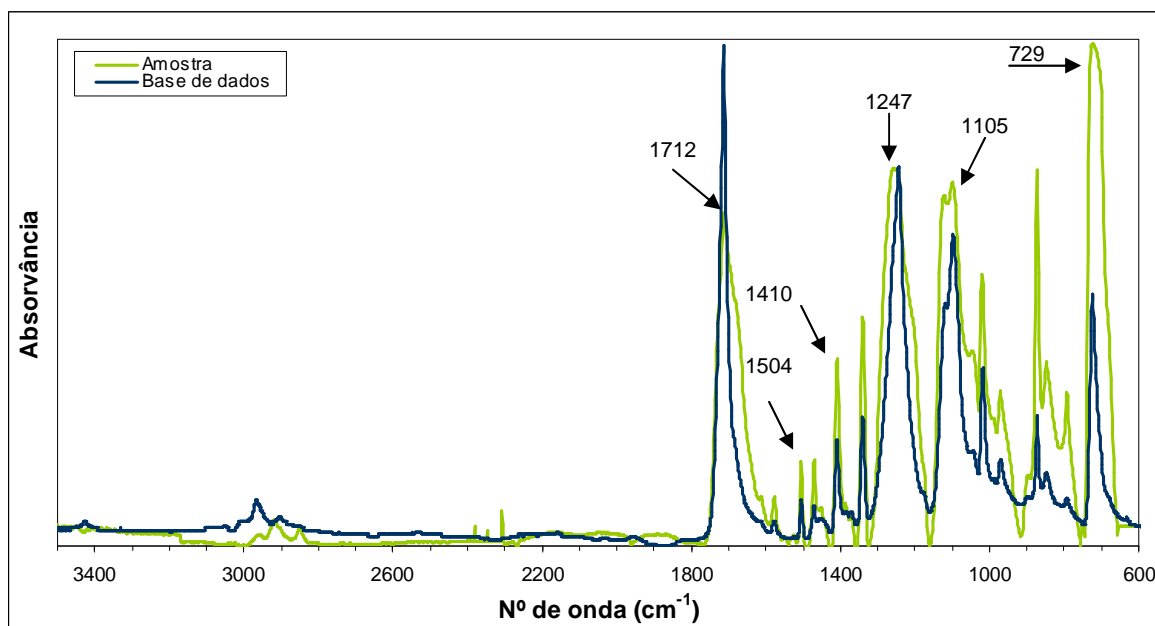


Figura 53. Espectros de absorvância no infravermelho para o filme protector do DAF (ensaio número 1) e de um PET da base de dados IR's Polymer.

De acordo com Colthup *et al.* [43] os picos assinalados correspondem aos grupos característicos do PET. A concordância entre o valor do pico e o tipo de ligação está apresentada na Tabela 14. A diferença de intensidade dos picos entre a amostra e o espectro da base de dados, estará relacionado com diferentes características das cadeias poliméricas, nomeadamente com a existência e localização de grupos de substituição e comprimento dessas mesmas cadeias [44].

Tabela 14. Picos característicos do PET [43],[45].

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional/ Tipo de ligação
1712	C=O
1504	Anel aromático (C=C)
1410	O-CH ₃
1247	O=C-O
1105	O-C
729	CH ₂

Nos ensaios números 2 e 3 procurou-se analisar as duas interfaces do DAF, na estrutura do adesivo D-DAF. Observou-se que os espectros obtidos nos dois ensaios são praticamente coincidentes, o que pode ser justificado pelo facto de o adesivo curável ser aplicado, aquando da produção do D-DAF, na superfície da *Dicing tape*, ficando uma

quantidade reduzida sobre o DAF. Assim, o que se observa nos espectros resultantes é o mesmo material, o DAF. Na Figura 54 estão representados os espectros de ambas as interfaces do DAF, com o filme protector (curva “DAF interface PET”) e com a *Dicing tape* (curva “DAF interface *Dicing tape*”) e assinalados os picos coincidentes. Por identificação destes, e tendo em conta a informação fornecida pelo fabricante, verificou-se que estes adesivos são, maioritariamente, de natureza acrílica.

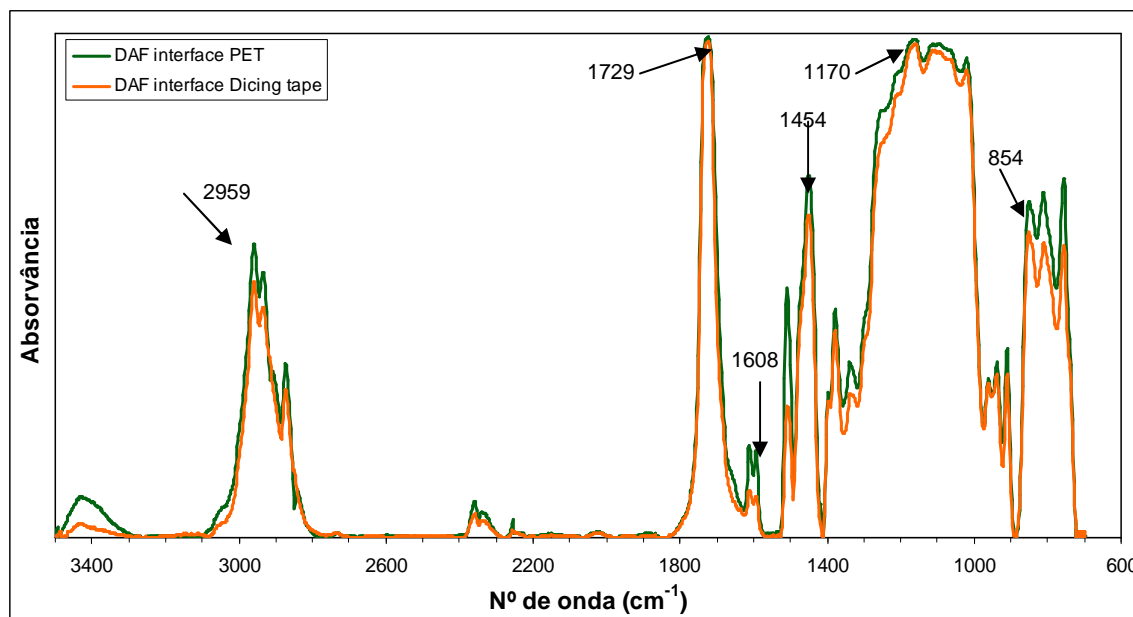


Figura 54. Espectro de absorvância no infravermelho para o DAF nas interfaces com o filme protector (PET) e com a *Dicing tape*.

A indexação de picos de absorvância no infravermelho em compostos cuja composição química é desconhecida é por vezes complexa, já que vários compostos orgânicos absorvem radiação infravermelha para números de onda entre 1600cm^{-1} e 70cm^{-1} [44]. De acordo com a literatura [43],[44],[46],[47], os picos assinalados na Figura 54 podem ser atribuídos a grupos funcionais característicos de compostos acrílicos, como é o caso do grupo carbonilo. A correspondência entre o número de onda e os grupos funcionais e tipo de ligação está apresentada na Tabela 15.

Tabela 15. Picos característicos de compostos acrílicos [43],[44],[46],[47].

Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional/ Tipo de ligação
2960	CH_2
1730	Grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$)
1608;1614 (duplete)	Anel aromático ($\text{C}=\text{C}$)
1450	$\text{O}-\text{CH}_3$
1170	$\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{O}$
854	CCOC

A Figura 55 apresenta os espectros dos ensaios números 3 e 4, com o objectivo de permitir a comparação entre, o que se esperava serem, dois acrílicos diferentes. Como já foi referido, a análise número 3 corresponde ao DAF, enquanto que o ensaio número 4 diz respeito ao adesivo curável por UV. De facto, são visíveis a maioria dos picos indexados na figura anterior, indicando que o adesivo curável por UV é também de natureza acrílica, como havia sido dito pelo fornecedor. No entanto, existem algumas diferenças (assinaladas na figura), nomeadamente nos picos próximos de 1600cm^{-1} , atribuídos à presença de um anel aromático, e do pico a 854cm^{-1} . Estas disparidades podem ser explicadas pela existência de grupos substituintes na vizinhança destes grupos funcionais, que alteram o modo de vibração das moléculas, bem como pela natureza química diferente desses mesmos substituintes. A discrepância entre picos pode também ser resultado da presença de outros compostos químicos, como resinas epóxi e fenólicas no DAF ou de compostos orgânicos voláteis no adesivo curável por UV.

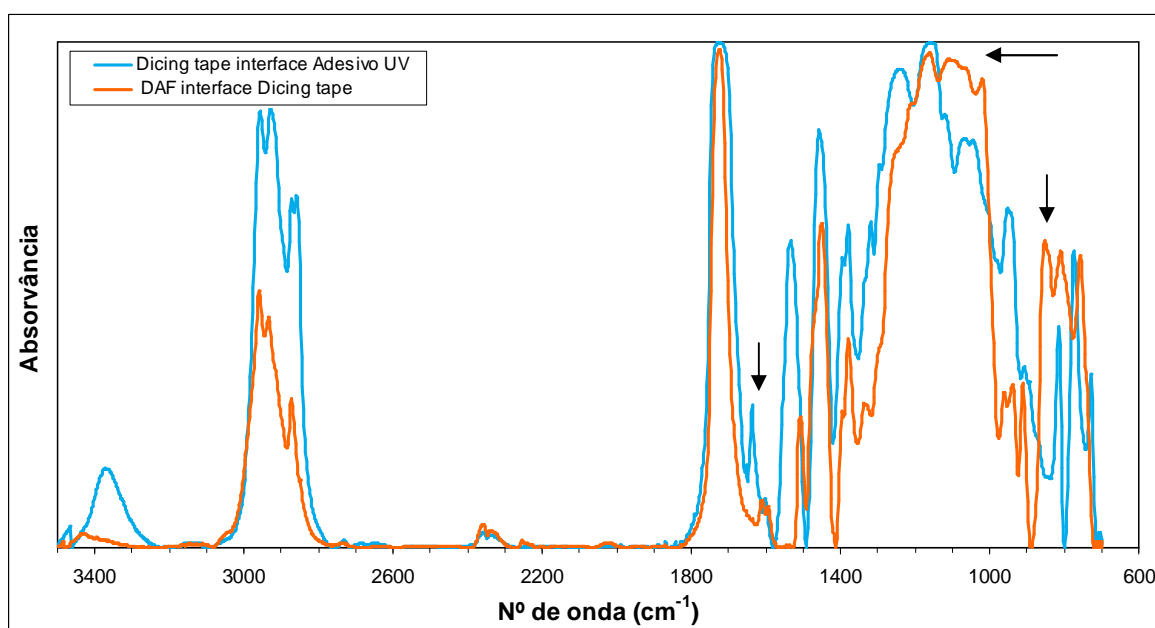


Figura 55. Espectro de absorvância no infravermelho para a *Dicing tape* na interface com o adesivo curável por UV, comparado com o espectro para o DAF na interface com a *Dicing Tape*.

Por último, no ensaio número 5 analisou-se a superfície da *Dicing tape* que não tem nenhum adesivo, e que, segundo o fornecedor do D-DAF, se trata de uma poliolefina. Os picos cerca dos 2913cm^{-1} e 2846cm^{-1} correspondem às vibrações da ligação CH_2 , assim como o pico de 717cm^{-1} , para diferentes modos vibracionais, de acordo com Youssef *et al.* [48]. Os picos intermédios não foram identificados como característicos do polietileno. Uma explicação possível para a sua existência, surge na sequência dos trabalhos desenvolvidos pelos autores Youssef *et al.* [48] e García *et al.* [49]. Estes estudaram a

degradação do polietileno devido ao envelhecimento químico, por acção dos UV e da temperatura, respectivamente. Nos seus estudos atribuíram os picos presentes no espectro FTIR à existência de grupos carbonilo, resultantes da degradação químicas dos filmes de polietileno.

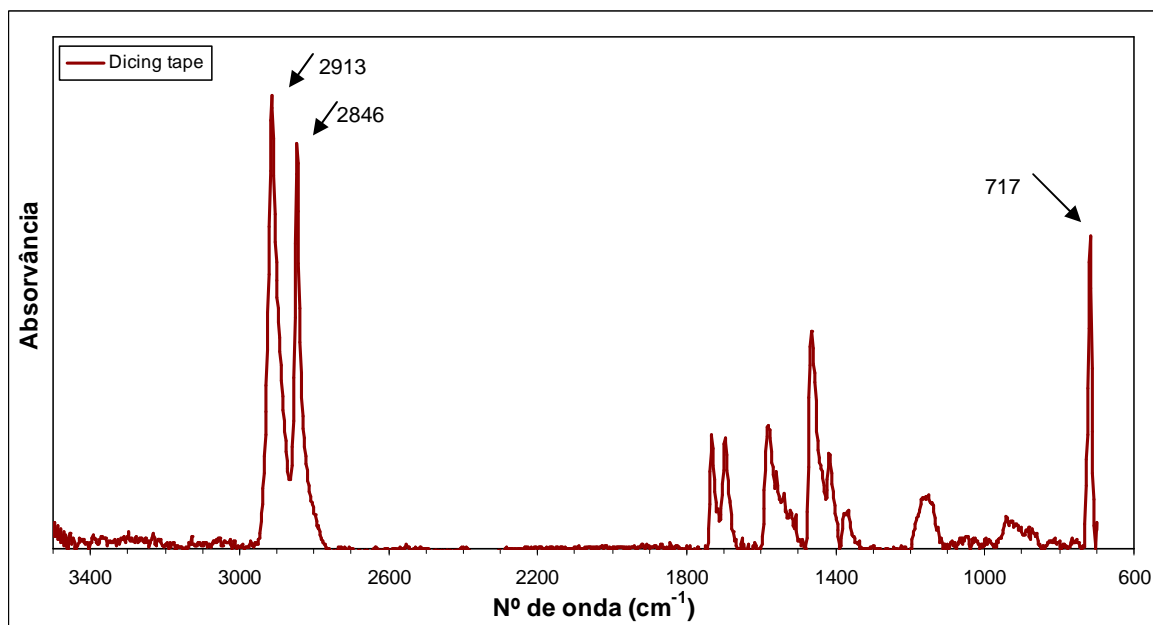


Figura 56. Espectro de absorvância no infravermelho para a *Dicing Tape*.

Concluiu-se que, de acordo com a literatura, os espectros dos compostos analisados sugerem a presença dos principais grupos funcionais característicos das interfaces em estudo, confirmando as informações cedidas pelo fornecedor. Resumindo, a estrutura é constituída por um filme protector em PET, pelo DAF, que é constituído maioritariamente por uma resina acrílica, por um filme adesivo curável por UV de natureza acrílica e, por último, por uma fita adesiva de suporte que é um polietileno.

No entanto, deve realçar-se que as interpretações aqui reveladas necessitam ser complementadas por outras técnicas analíticas, no sentido de serem corroboradas.

5.2.3. Ensaios de DSC

Estes ensaios tiveram como principal objectivo a caracterização do comportamento do adesivo em estudo com a variação da temperatura para diversas etapas de processo, focando as possíveis alterações da *Dicing tape*. A escolha deste alvo prendeu-se com o facto de o adesivo curável por UV ser depositado sobre esta camada e, também, por esta ser sujeita a todas as vicissitudes do processo. São as perturbações no comportamento deste adesivo a causa da adesão excessiva com o DAF e, por conseguinte, de um mau desempenho em *Die Bond*. A listagem das amostras preparadas é feita na Tabela 16.

Tabela 16. Amostras preparadas para ensaio de DSC.

Amostra	Designação	Características do Tratamento realizado
1	PET	O filme protector não foi sujeito a qualquer tratamento térmico.
2	DAF	O DAF não foi sujeito a qualquer tratamento térmico.
3	Sem tratamento	A <i>Dicing tape</i> não foi sujeita a nenhuma condição de processamento. Simula as condições iniciais do adesivo.
4	60°C	A <i>Dicing tape</i> só foi sujeita à temperatura de 60°C, simulando o processo de aplicação.
5	UV <i>Half Cut</i>	A <i>Dicing tape</i> só foi sujeita à radiação UV, do processo <i>Half Cut</i> .
6	UV <i>Full cut</i>	A <i>Dicing tape</i> só foi sujeita à radiação UV, do processo <i>Full Cut</i> .
7	60°C+UV	A <i>Dicing tape</i> foi sujeita à temperatura de 60°C, da etapa de aplicação, seguido da cura por UV, em <i>Half Cut</i> .
8	Laser (sem UV)	A <i>Dicing tape</i> foi sujeita à temperatura de 60°C, seguido de um corte a laser, sem que existisse a cura por UV.
9	Laser+UV	A <i>Dicing tape</i> foi sujeita à temperatura de 60°C, seguido de um corte a laser, e posteriormente à cura por UV, procurando simular as mesmas condições do ensaio número seis do capítulo 5.1.
10	60°C (reaquecido)	Ensaio de reaquecimento da amostra número 4.
11	60°C+UV (reaquecido)	Ensaio de reaquecimento da amostra número 7.

As amostras preparadas encerram as etapas do processo em que o adesivo é sujeito a temperaturas superiores à temperatura ambiente, como acontece nas operações de aplicação do D-DAF e no corte a laser. Foram também preparadas amostras que simulam somente a cura do adesivo, comparando os processos de *Full Cut* e *Half Cut*. Estes ensaios seguem o mesmo raciocínio desenvolvido nas experiências descritas no capítulo 5.1. Com o intuito de completar o estudo da estrutura D-DAF, prepararam-se também amostras do filme protector de PET e da própria DAF. Efectuaram-se também dois ensaios de reaquecimento de duas das amostras preparadas, com o objectivo de melhor identificar quais os fenómenos (físicos ou químicos) observáveis nas curvas obtidas. Em seguida são apresentadas as curvas de DSC resultantes.

Na Figura 57 está representada a curva para o filme protector do DAF, que, como se confirmou no capítulo 5.2.2, se trata de um PET. Tendo em conta o traçado típico de uma curva de DSC de um polímero, visível na Figura 65, identificaram-se duas alterações no traçado, que corresponderão à temperatura de transição vítrea (T_g) e à temperatura de fusão do PET. O valor de T_g determinado foi de cerca de 70°C. Pelo facto da curva da amostra não exibir um traçado típico para a transição vítrea de polímeros, não foi possível distinguir os valores *onset*, *midpoint* e *endpoint* do T_g ; considerou-se que o valor obtido se trata do *onset*. Para a temperatura de fusão calculou-se o valor de cerca de 259°C. Ambas as temperaturas obtidas se aproximam dos resultados apresentados por diversos autores [50]-[53], para a T_g e para a temperatura de fusão do PET. Não devemos, no entanto, esquecer que estes dois fenómenos são dependentes do grau de cristalização do polímero, pelo que os valores apresentados na literatura não são exactamente iguais entre si.

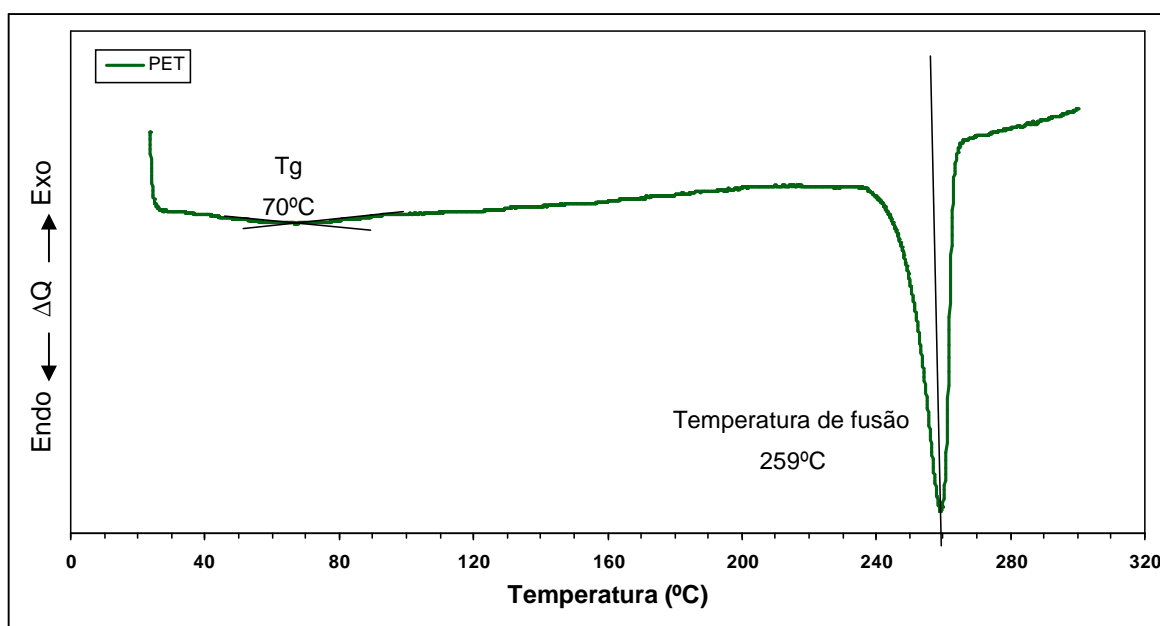
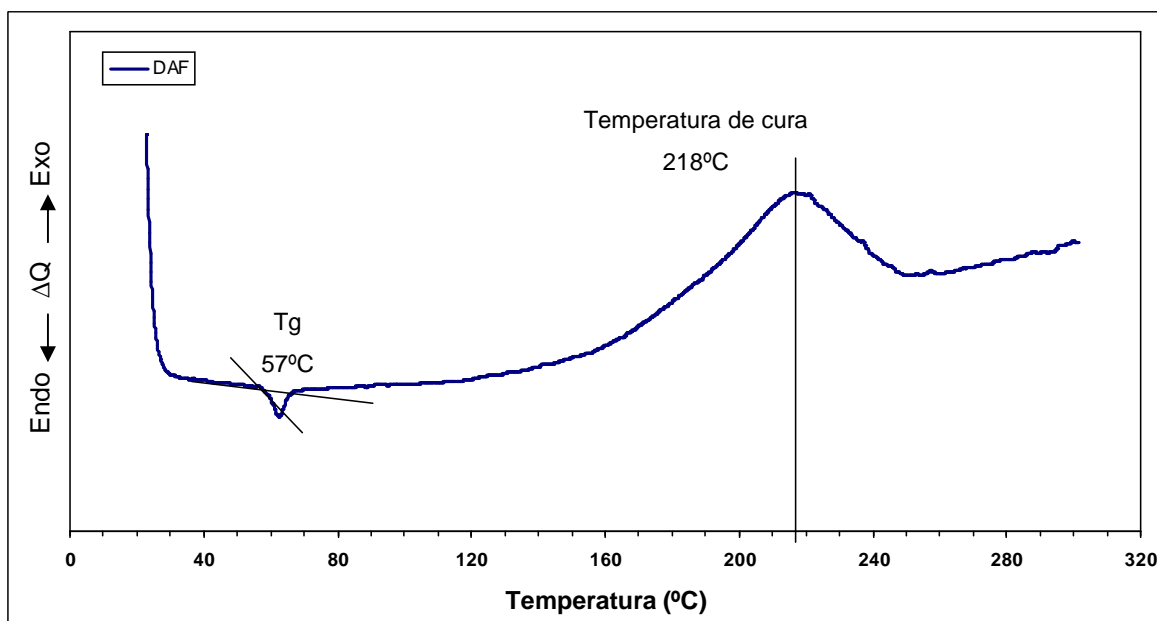


Figura 57. Curva de DSC para a amostra número 1.

Na Figura 58 está representada a curva de DSC do DAF, onde é possível observar duas alterações no traçado da curva. Estas variações foram identificadas com sendo as temperaturas de transição vítrea (pico mais à esquerda) e de cura, tendo em conta o traçado típico de DSC de um polímero, representado na Figura 65. Depois de feitas as construções sobre a curva do ensaio número 2, obtiveram-se os valores de 57°C para a T_g e de 218°C para a temperatura de cura. Desconhecendo a fórmula química do composto em análise, a comparação destes resultados com os existentes na literatura [3], [40],[54]-[56] torna-se infrutífera, já que a variedade de formulações existentes para

adesivos de natureza acrílica é muito extensa, como também se verifica na constituição do material em estudo, o D-DAF.



Em seguida, procurou-se conjugar os dados de forma a evidenciar as diferenças ou semelhanças no comportamento com a variação da temperatura para cada uma das amostras acima descritas. Nos traçados de todas as curvas é identificável um pico a cerca dos 238°C. Deste não será feita uma análise profunda, uma vez que se encontra numa gama de temperaturas que não é atingida durante o processamento nas etapas em estudo, o *Pre Assembly* e o *Die Bond*. Uma possível justificação para a existência deste pico a 238°C, tendo em conta o facto de ser exotérmico, será a ocorrência de fenómenos de cristalização.

A Figura 59 encerra as curvas de DSC dos ensaios números 3, 5 e 6, procurando identificar diferenças de comportamentos da *Dicing tape* entre as diferentes condições de cura por UV, tendo como referencial a amostra sem tratamento. Em todas as curvas são visíveis três picos (A, B, C) entre os 40°C e os 90°C. O pico A é endotérmico e, pelo seu traçado, pode ser atribuído ao Tg do Polietileno. Pela construção feita na curva este pico apresenta um valor próximo dos 42°C. Por sua vez, o pico B é exotérmico sendo por isso identificável como correspondente a uma reacção de cura, que se dá próximo dos 60°C. Neste caso, tratar-se-á da cura do adesivo acrílico. Quanto ao pico assinalado com a letra C, este diz respeito a um fenómeno de cariz endotérmico próximo dos 85°C. Este pico será analisado mais à frente.

Comparando o traçado das três curvas verifica-se que não existem diferenças assinaláveis. No entanto, nas curvas referentes aos processos *Half Cut* e *Full Cut* observa-se um atraso no fenómeno assinalado com a letra B no caso do processo *Half Cut*, fazendo com que o pico atribuído à cura do adesivo acrílico surja a uma temperatura superior (cerca dos 65°C).

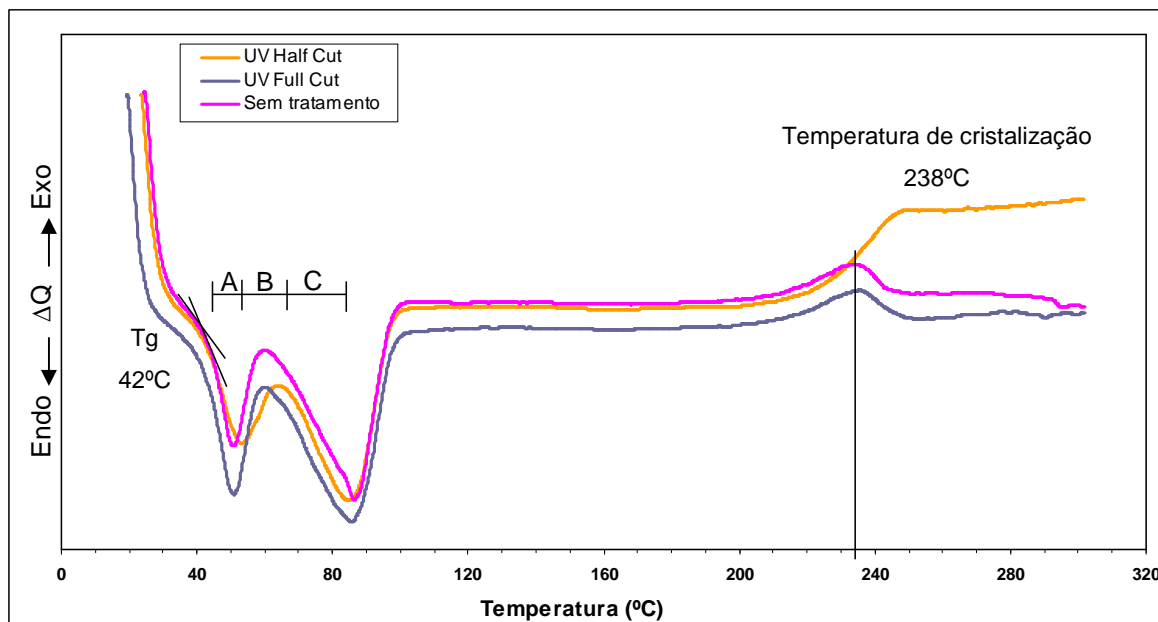


Figura 59. Curvas de DSC para as amostras com os números 3, 5 e 6.

As amostras que foram sujeitas a um tratamento de 60°C apresentam um novo pico no seu traçado, próximo dos 70°C, assinalado com a letra D na Figura 60. O traçado deste pico indica-nos que se trata da temperatura de transição vítrea do adesivo acrílico, embora exista um desvio da curva devido à existência de outro fenómeno imediatamente a seguir, o de cura do mesmo adesivo. Com o tratamento do adesivo a 60°C existe um atraso no fenómeno B, isto é, a aplicação de temperatura antes da cura do adesivo leva a que esta reacção aconteça a uma temperatura superior aquela de quando não é sujeito aos 60°C. Este atraso pode ter como consequência no processo, o facto da reacção de cura não ser completa, podendo dar origem a fenómenos de adesão excessiva. No entanto, a sujeição do adesivo D-DAF à etapa de aplicação a 60°C é referida como necessária pelo fabricante para garantir uma boa adesão do DAF à superfície não activa do chip, pelo que esta etapa não pode ser removida do processo. Deve-se garantir, como também sugerido pelo fornecedor do adesivo, que durante a aplicação não sejam ultrapassados os 70°C para evitar que se ultrapasse a temperatura de transição vítrea do adesivo acrílico.

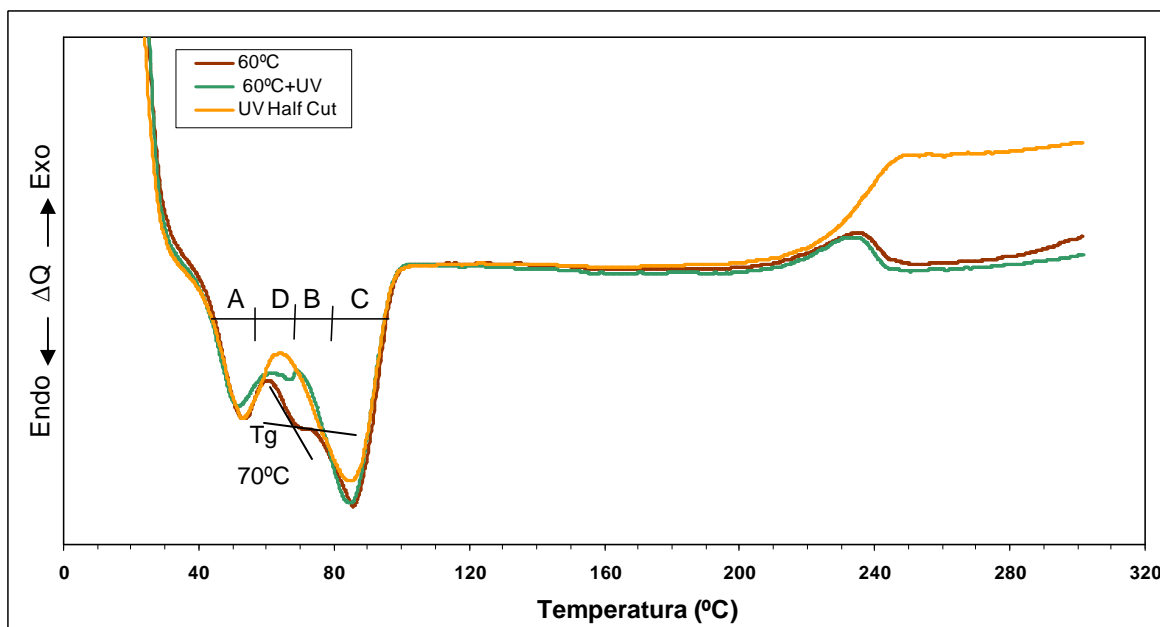


Figura 60. Curvas de DSC para as amostras com os números 4, 5 e 7.

No sentido de melhor compreender a natureza dos picos assinalados, sobretudo do pico C, reaqueceram-se as amostras números 4 e 7, dando origem aos ensaio números 10 e 11, respectivamente. Em ambos os ensaios de reaquecimento, apresentados na Figura 61 e na Figura 62, se verifica que o pico assinalado com a letra C desaparece, o que significa que este é termicamente activado. A sua ocorrência pode ser explicada pela existência de compostos orgânicos voláteis utilizados como solventes aquando da preparação do adesivo [57].

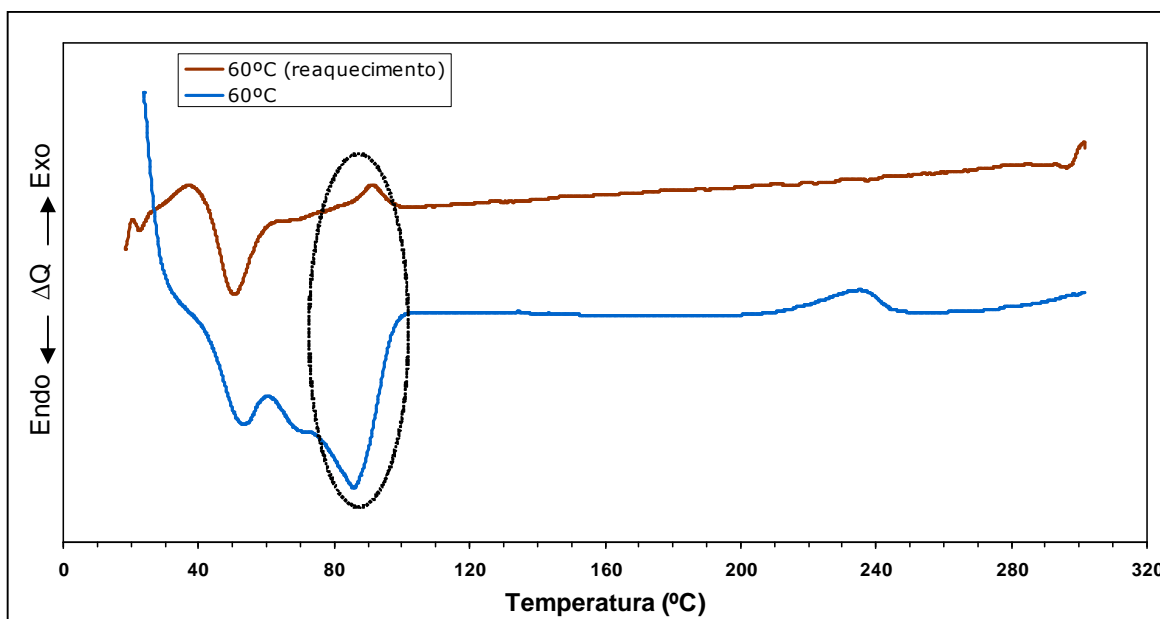


Figura 61. Curvas de DSC para as amostras com os números 4 e 10.

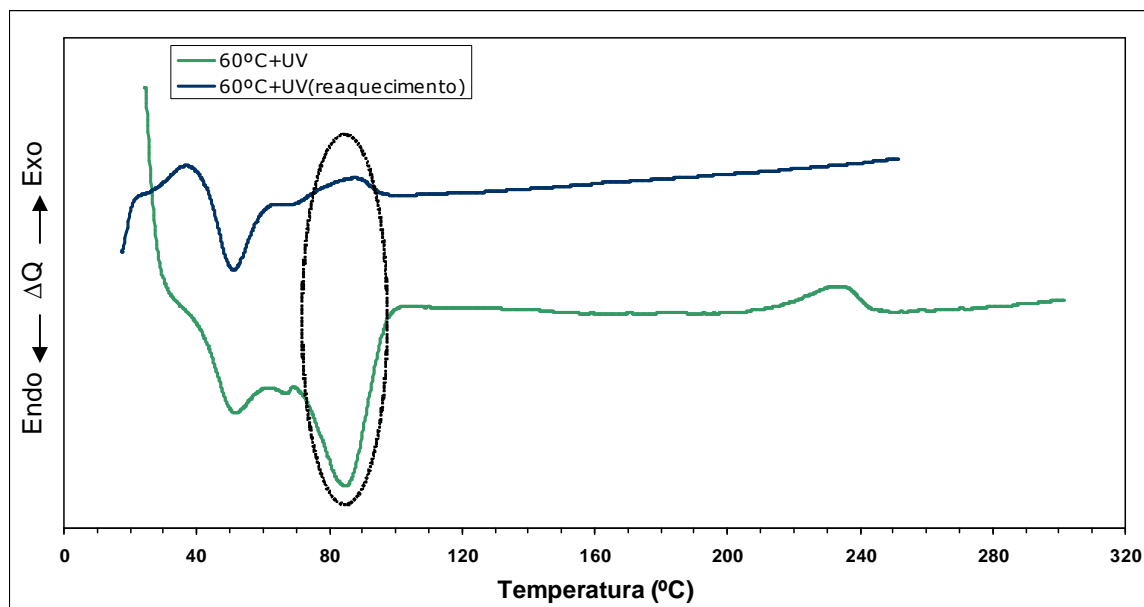


Figura 62. Curvas de DSC para as amostras com os números 7 e 11.

Por último, a Figura 63 procura observar a influência da etapa de laser no comportamento do adesivo. No início do traçado da curva “laser+UV” observa-se um pico que não existe em nenhuma das outras curvas e que não foi atribuído a nenhum fenómeno químico ou físico. Este pode ser consequência do facto do ensaio ainda não estar estabilizado. Quanto à influência do feixe laser no comportamento da amostra, tal como o tratamento a 60°C, esse leva ao atraso da reacção de cura.

Resumindo, independentemente da presença de UV, é visível que o tratamento do adesivo a 60°C e com radiação laser altera as suas características químicas, o que pode explicar as suas alterações de comportamento durante o processo industrial.

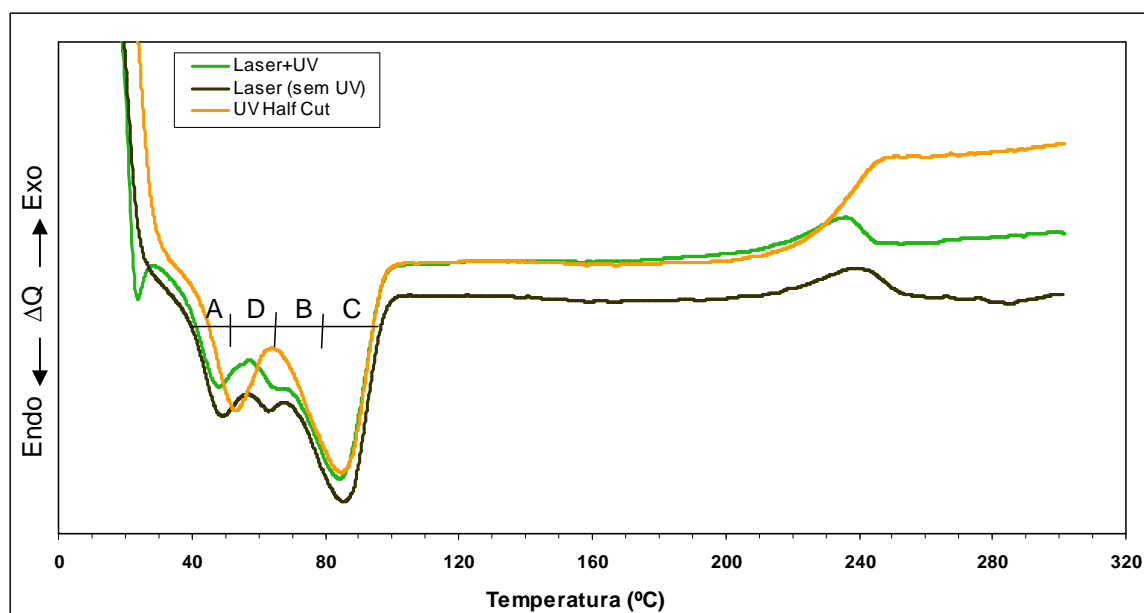


Figura 63. Curvas de DSC para as amostras com os números 5, 8 e 9

6. Conclusões

Face à existência recente de novos materiais de ligação no interior de um chip, a aquisição de mais informações sobre os mesmos tornou-se fundamental. Assim, verificou-se por análise de FTIR, que o material de ligação utilizado na QPT, o D-DAF, tem uma estrutura com as seguintes características: um filme protector em PET, um camada constituída por uma resina maioritariamente de natureza acrílica, um filme adesivo de carácter acrílico e, por último, uma fita adesiva de suporte que é um polietileno.

O estudo das características químicas através de ensaios de DSC permitiu identificar alguns comportamentos específicos com a variação de temperatura deste tipo de adesivos, nomeadamente o Tg de alguns dos constituintes. Estes ensaios possibilitaram também observar-se que o tratamento do adesivo a 60°C e com radiação laser atrasa o fenómeno de cura por UV, podendo alterar o comportamento do adesivo na etapa de *Die Picking*, condicionado o rendimento do processo.

A avaliação do desempenho deste produto MCP em *Die Picking* com a alteração dos parâmetros identificados como críticos (radiação UV, acabamento superficial e tipo de corte do DAF) confirmou as observações efectuadas em produção contínua, identificando o processo por *Full Cut* como sendo o de melhor rendimento. Observou-se então que esta diferença não se devia aos parâmetros de radiação UV ou acabamento superficial, mas sim ao tipo de corte (laser ou mecânico) e à fase no processo em que este acontecia (antes ou depois da cura por UV).

Em consequência dos ensaios realizados na QPT, resultou a formulação de uma nova sequência de processamento invertendo a ordem das etapas de “cura por UV” e “corte por laser”, com os mesmos resultados verificados com o *Full Cut*. Esta pode ser considerada uma forma de processamento alternativa, aproveitando um equipamento actualmente sem utilidade nas instalações da QPT.

6.1. Sugestões para trabalhos futuros

A presença de uma indústria de semicondutores em Portugal é de extrema importância. Um elevado conhecimento técnico de todas as fases do processo é indispensável ao bom desempenho desta indústria

Poucos são os trabalhos desenvolvidos no mundo com o intuito de melhor conhecer os problemas de adesão das fitas adesivas usadas no processamento de semicondutores.

No futuro seria desejável dar continuidade a este trabalho, aprofundando o estudo destes materiais, quer pelas técnicas agora exploradas quer por outras, no sentido de dar respostas às constantes alterações das metodologias de processamento.

Neste sentido, será de extrema importância o estudo exaustivo do processo de cura por UV, já que deste depende o sucesso da etapa de *picking*, o que influencia grandemente o rendimento do processo produtivo.

Do lado do processamento será necessário explorar outros factores que possam condicionar o comportamento destas fitas adesivas, quando a tecnologia escolhida é o *Half Cut*, nomeadamente a influencia das condições e tempo de armazenamento dos produtos antes e após a cura por UV. Pode também ser avaliado o impacto das alterações de propriedades do adesivo nas etapas subsequentes a *Die Picking*, bem como no desempenho eléctrico do componente.

Uma outra sugestão, e que facilitará a realização de novos ensaios, será reproduzir a formulação dos adesivos de forma a poder-se estudar cada uma das camadas em separado.

7. Referências

- [1] http://eu-intranet.qimonda.com/Porto/en/About_IFPT/index.htm (24/11/2007)
- [2] Barny, António, *Curso livre Qimonda – FEUP “Desenvolvimento e Produção de Memórias SDRAM”*, Módulo 2, 26 de Fevereiro de 2008, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
- [3] Blackwell, Glenn R., *The Electronic Packaging Handbook*, CCR Press, 2000
- [4] Tavares, Armando, “Defeitos Zero, Exportação Cem” in *Caderno Emprego do Semanário Expresso*, edição 1853 de 10 de Maio de 2008
- [5] <http://www.infopedia.pt/> (20/04/2008)
- [6] Manual de Indução da Qimonda Portugal S.A.
- [7] <http://www.investopedia.com/features/industryhandbook/semiconductor.asp> (24/11/2007)
- [8] Cardoso, André, *Curso livre Qimonda – FEUP “Desenvolvimento e Produção de Memórias SDRAM”*, Módulo 6, 8 de Abril de 2008, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- [9] <http://www.kns.com/KNS07/SendFile.asp?DBID=1&LNGID=1&GID=491> (25/06/2008)
- [10] <http://ap.pennnet.com/whitepapers/wp.cfm?id=1101> (2/05/2008)
- [11] <http://www.hitachi-chem.co.jp/english/products/srm/009.html> (2/05/2008)
- [12] <http://www.accretchusa.com/semicon/> (11/05/2008)
- [13] <http://www.disco.co.jp/eg/products> (11/05/2008)
- [14] Mark, Herman F., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons Inc, England, 2004
- [15] Prolongo, Silvia G., Rosario, Gilberto del, Ureña, Alejandro: Comparative study on the adhesive properties of different epoxy resins, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 26 125-132 (2006)
- [16] Bizzarro, Renato, *Moldamento do desempenho mecânico interfacial da resina SCA© utilizada na colagem de cerâmicas sanitárias sob diferentes condições de porosidade e temperatura*, Tese de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Francisco, 2005
- [17] <http://www.ndt-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/PenetrantTest/PTMaterials/surfaceenergy.htm> (5/06/2008)
- [18] Pocius, Alphonsus V., *Adhesion and Adhesives Technology: An Introduction*, Hanser Gardner Publications, USA, 2002

- [19] Dahringer, D.W., *Micro- and Opto-Electronic Materials and Structures: Physics, Mechanics, Design, Reliability, Packaging*, Springer, USA, 2007
- [20] Feldman, D., Barbalata, A., *Synthetic Polymers – Technology, properties, applications*, Chapman & Hall, London, 1996
- [21] Brydson, J. A., *Plastics Materials*, Butterworth-Heinemann, London, 1995
- [22] Ghoch, Sutapa, Krishnamurti, N.: Use of glycidyl methacrylate monomers for developing crosslinkable pressure sensitive adhesives, *European Polymer Journal* **36** 2125-2131 (2000)
- [23] http://www.quimica.com.br/revista/qd393/adesivos_tec1.htm (5/06/2008)
- [24] <http://www.specialchem4adhesives.com/resources/adhesionguide/index.aspx?id=theory> (5/06/2008)
- [25] Derjaguin, B.V., Smilga, V. P., *Adhesion, Fundamentals and Practice*, McLaren and Son, London, 1969
- [26] Smith, D.T., Horn, R. G., in *Proc. Materials Research Society, Symposium*, Vol. 170, (1989), Pittsburgh
- [27] Minghua Yu, Guotuan Gu, Wei-Dong Meng, Feng-Ling Qing: Superhydrophobic cotton fabric coating based on a complex layer of silica nanoparticles and perfluorooctylated quaternary ammonium silane coupling agent, *Applied Surface Science* **253** 3669-3673 (2007)
- [28] http://corrosiontest.its.manchester.ac.uk/lecturenotes/JDS_Notes/admech.htm (5/06/2008)
- [29] Licari James J., Swanson Dale W., *Adhesives Technology for Electronic Applications: Materials, Processes, Reliability*, William Andrew Inc., 2005
- [30] Preu, Harald, Mengel, Manfred: Experimental and theoretical study of fast curing adhesive, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **27** 330-337 (2007)
- [31] Wuertz, Carsten, Bismarck Alexander, Springer, Jürgen, Königer, Rainer: ElectroKinetic and mechanical characterization of UV induced crosslinked acrylic copolymers, *Progress in Organic Coatings* **37** 117-129 (1999)
- [32] Fregolente, Patricia Bogalhos Lucente, *Estudo da fotopolimerização de monômeros monofuncionais e multifuncionais para a produção e recobrimento de lentes oftálmicas*, Dissertação de mestrado para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, Universidade estadual de Campinas, 2006
- [33] <http://www.adhesion.org/index.html> (2/07/2008)
- [34] www.iupac.org/goldbook/L03637.pdf (20/02/2009)

- [35] Song, S.N., Tan, H.H, Ong, P.L., *Die attach Film Application in Multi Die Stack Package*, United Test & Assembly Center Ltd (UTAC), Singapore
- [36] Abdullah, S., Yusof, S. Mohd, Jalar, A., Daud, R.: Dincing Die Attach Film for 3D Stacked Die QFN Packages, *IEEE Xplore*, 2005
- [37] Czech, Zbigniew, Wojciechowicz, Marta: The crosslinking reaction of acrylic PSA using chelate metal acetylacetonates, *European Polymer Journal* 42 2153-2160 (2006)
- [38] http://www.lintec.co.jp/e-dept/english/adwill/products/bg_rami.html (11/05/2008)
- [39] Ma, Xiaosng, Jansen, K.M.B:, Ernst, L. J., *et al.*: Characterization of moisture properties of polymers for IC packaging, *Microelectronics Reliability* 47 1685-1689 (2007)
- [40] Ding, Su Hua, Liu Da Zuang, Duan, Lin Li: Accelerated aging and aging mechanism of acrylic sealant, *Polymer Degradation and Stability* 91 1010-1016 (2006)
- [41] McGuiggan, P.M., Chiche, A., Filliben, J.J., Yarusso, D.J.: Peel of an adhesive from a temperature gradient surface, *International Journal of Adhesion & Adhesives* 28 185-191 (2008)
- [42] Ross, Phillip J., *Taguchi Techniques for Quality Engineering*, Mc Graw-Hill, USA, 1988
- [43] Colthup, N. B., Daly, L. H., Wiberley, S. E., *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, Londres, 1990, 3ªedição
- [44] Stuart, Barbara, George, Bill, McIntyre, Peter, *Modern Infrared Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inglaterra, 1996
- [45] <http://www2.ups.edu/faculty/hanson/Spectroscopy/IR/IRfrequencies.html> (24/08/2008)
- [46] Asahara, Junko, Takemura, Akio, Hori, Naruhito, *et al.*: Crosslinked acrylic pressure sensitive adhesives. 3. Effect of adherend on film formation, *Polymer* 45 4917-4924 (2004)
- [47] Taghizadeh, S. Mojtaba, Mirzadeh, Hamid, Barikami, Mehdi, Yousefi, Maryam: Miscibility and tack of blens of poly (vinylpyrrolidone)/acrylic pressure-sensitive adhesive, *International Journal of Adhesion & Adhesives* 29 302-308 (2009)
- [48] Youssef, Boulos, Dehbi, Abed Elkader, Hamou, Ahmed, Saiter, Jean Marc: Natural ageing of tri-layer polyethylene film: Evolution of properties and lifetime in North Africa region, *Materials and Design* 29 2017-2022 (2008)

- [49] García Nuria, Hoyos, Mario, Guzmán, Julio, Tiemblo, Pilar: Comparing the effect of nanofillers as thermal stabilizers in low density polyethylene, *Polymer Degradation and Stability* 94 39-48 (2009)
- [50] www.dur.ac.uk/n.r.cameron/Assets/Group%20talks/DSC%20presentation.ppt (10/09/2008)
- [51] Baldissera, A.F., Pezzin, A.P.T., Duck, E.A.R., *et al.*: Reciclagem Química de PET Pós-Consumo Síntese de Copolímeros Alifático-Aromáticos (PET-co-PEA), *Revista Matéria* 10 577-585 (2005)
- [52] <http://www.engr.utk.edu/mse/pages/Textiles/Polymer%20Crystallinity.htm> (10/09/2008)
- [53] Zhong, Zhikai, Zheng, Sixun, Mi, Yongli: High-pressure DSC study of thermal transitions of a poly(ethylene terephthalate)/carbon dioxide system, *Polymer* 40 3289-3834 (1999)
- [54] Kaczmarek, Halina, Szalla, Aleksandra: Photochemical transformation in poly(acrylic acid)/ poly(ethylene oxide) complexes, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 180 46-53 (2006)
- [55] Ding, Su Hua, Liu Da Zuang, Duan, Lin Li: Accelerated aging and aging mechanism of acrylic sealant, *Polymer Degradation and Stability* 91 1010-1016 (2006)
- [56] Staicu, T., Micutz, M., Leca, M.: Electrostatically and electrosterically stabilized lattices of acrylic copolymers used as pressure-sensitive adhesives, *Progress in Organic Coatings* 53 56-62 (2005)
- [57] Czech, Zbigniew: Development of solvent-free pressure-sensitive adhesive acrylics, *International Journal of Adhesion and Adhesives* 24 119-125 (2004)
- [58] Casimiro, Maria Helena, Leal, João Paulo, Gil, M. Helena, Castro, Carlos A. Nieto de: Análise Calorimétrica aplicada a Polímeros Biológicos – Parte I: Fundamentos Teóricos, Química - *Boletim da SPQ*, 98 29-35 (2005)
- [59] <http://www.friedli.com/research/PhD/DSC/chap3.html> (22/08/2008)
- [60] Bhadeshia, H. K. D. H., *Diferential Scanning Calorimetry*, University of Cambridge, Materials Science & Metallurgy
- [61] Höhne, G.W.H., Hemminger, W.F., Flammersheim, H.J., *Diferential Scanning Calorimetry*, Springer, Alemanha, 2003
- [62] <http://www.flemingptc.co.uk/our-services/dsc-tga> (22/08/2008)
- [63] http://profs.ccems.pt/PauloPortugal/CFQ/Propriedades/Propriedades_Fsicas_Elementos.html (22/08/2008)

- [64] <http://www.nuance.northwestern.edu/KeckII/ftir1.asp> (24/08/2008)
- [65] Settle, Frank A., *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Prentice Hall, USA, 1997
- [66] Koenig, Jack L., *Spectroscopy of Polymers*, Elsevier, USA, 1999
- [67] <http://www.wcaslab.com/TECH/tbftir.htm> (24/08/2008)
- [68] <http://orgchem.colorado.edu/hndbksupport/specttutor/irchart.html> (24/08/2008)
- [69] <http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/Spectrpy/InfraRed/infrared.htm> (24/08/2008)
- [70] <http://www.biophysik.uni-freiburg.de/Spectroscopy/ATR/ATR.html> (24/08/2008)
- [71] Santos, Maria de Fátima da Paixão, *Desenvolvimento e Validação de Métodos de Espectroscopia no Infravermelho Próximo e Médio para Caracterização de Lamas de ETAR para uso Agrícola*, Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Biológica, Instituto Superior Técnico, Universidade técnica de Lisboa, Novembro de 2007
- [72] <http://www.nuance.northwestern.edu/KeckII/ftir2.asp> (24/08/2008)
- [73] Bretand, Dominique, Dufour, Éric, *La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques*, Technique & Documentation, Paris, 2000, p.58
- [74] <http://www.baiker.ethz.ch/people/Associates/Ferri/ATR/index> (24/08/2008)
- [75] <http://www.engr.uconn.edu/cml/presentations/Yang00/sld013.htm> (24/08/2008)

Anexos

Anexo I – Método de medição da força adesiva entre o DAF e a *Dicing tape*

O valor da força adesiva, apresentado na Tabela 3 é obtido através de um teste a velocidade constante (300mm/min), que, no caso do fornecedor, é realizado na vertical (180°), como representado na Figura 64.

As amostras são ensaiadas antes e após a cura por UV, seguindo o mesmo procedimento. A dimensão das amostras é de 25mm por 100mm. Estas são colocados no equipamento por meio de rolo e deixadas no mesmo durante uma hora, antes da execução do ensaio. Depois é calculada a carga suportada pela interface DAF/*Dicing tape*, sendo esse o valor utilizado para referência.

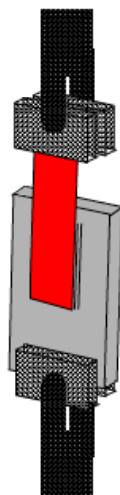


Figura 64. Representação esquemático do equipamento de medição da força adesiva entre o DAF e a Dicing Tape.

Anexo II – Calorimetria Diferencial de Varrimento

Os métodos calorimétricos, generalizadamente designados por Análise Térmica destacam-se como métodos de análise pela sua elevada sensibilidade e pela sua capacidade de fornecer informação directa acerca da energia envolvida em diversos processos, aos quais está associada a libertação e/ou absorção de energia calorífica. Estes processos podem assim ser representados em termos de variações térmicas [58]-[61].

A Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) define análise térmica como um grupo de técnicas analíticas nas quais uma propriedade da amostra é monitorizada em função da temperatura ou do tempo, enquanto a amostra é sujeita a uma variação programada de temperatura em atmosfera específica. Acrescenta ainda que essa variação pode envolver aquecimento ou arrefecimento, a velocidade fixa ou variável, manutenção da amostra a temperatura constante, ou qualquer sequência destas três possibilidades [58].

Com efeito, quando submetida a uma variação de temperatura, uma dada substância pode sofrer alterações físicas e/ou químicas, reagir com os componentes do meio ambiente, perder água de cristalização, etc., sendo que muitas dessas transformações são acompanhadas pela perda ou absorção de energia calorífica.

Em suma, a análise térmica engloba um grupo de técnicas que permitem estudar as propriedades físicas de uma substância e/ou a sua reactividade em função da temperatura, das quais se destacam a Análise Térmica Diferencial (DTA – *Differential Thermal Analysis*), Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC – *Differential Scanning Calorimetry*), Termogravimetria (ou TG - *Thermogravimetric Analysis*), Análise Termomecânica (TMA – *Thermomechanical Analysis*) e Análise Mecânica Dinâmica (DMA – *Dynamic Mechanical Analysis*) [58],[59].

Como já referido, neste trabalho realizaram-se ensaios recorrendo à técnica de Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC). Este é um método de variação entálpica, no qual a diferença no fornecimento de energia calorífica entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto a substância em estudo e a de referência são submetidas a um mesmo programa de aquecimento, ou arrefecimento, rigorosamente controlado, ou seja, é medida a energia necessária para estabelecer uma diferença nula entre a temperatura a amostra e a da referência. É registado o fluxo de energia calorífica associado a transições nos materiais em função da temperatura. Estas medidas fornecem dados qualitativos e quantitativos em processos endotérmicos e exotérmicos, permitindo obter informações referentes a alterações de

propriedades físicas e/ou químicas como, por exemplo as temperaturas de fusão, cristalização ou de transição vítrea [62]. Na Figura 65 encontra-se esquematizado um espectro de DSC, onde se ilustram as características gerais dos picos mais frequentes que identificam as alterações físicas e/ou químicas atrás mencionadas.

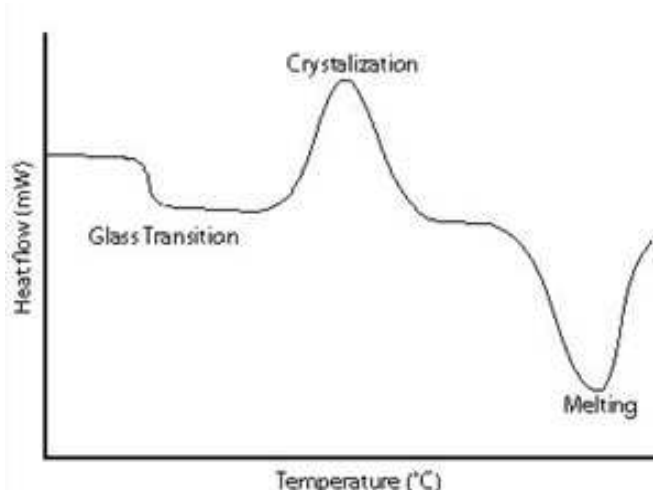


Figura 65. Espectro genérico de um ensaio de DSC [62].

Por vezes os resultados obtidos por esta técnica são de difícil de interpretação, já que é problemática a identificação da reacção observada, requerendo normalmente outros métodos complementares para a interpretação dos resultados, como a espectroscopia de massa, a espectroscopia de infravermelhos de transformadas de Fourier e cromatografia em fase gasosa. Para além disso necessita de calibração em toda a gama de temperaturas [58],[61]. No presente trabalho a calibração foi efectuada com recurso a Índio, cujo ponto de fusão, para uma taxa de aquecimento de 10°C/min, é de 156,6°C [63].

Todos os calorímetros DSC têm em comum o facto de as medições térmicas serem feitas de modo diferencial e contínuo entre duas células. De acordo com os princípios operacionais, os calorímetros diferenciais de varrimento podem ser divididos em dois tipos: de compensação de potência e de fluxo de energia calorífica, como o utilizado nos ensaios realizados neste trabalho.

Nos DSC do tipo fluxo de energia calorífica a diferença de temperatura entre a amostra e a referência é medida em função da temperatura ou do tempo, sob condições de temperatura controlada, sendo a diferença de temperatura proporcional à variação do fluxo de energia calorífica, dentro de uma câmara única, com uma só fonte de calor [58],[60]. Este tipo de equipamentos está ilustrado na Figura 66.

Existe um conjunto de termopares que se encontram ligados sob cada uma das plataformas onde se colocam a amostra e a referência. Um segundo conjunto de

termopares mede a temperatura do bloco de aquecimento. O facto de a temperatura do bloco de aquecimento ser controlada por um sistema de termopares independentes localizados no próprio bloco, permite programar a velocidade de aquecimento de forma variada, tornando também possível a realização de ensaios isotérmicos. Quando o bloco de aquecimento é aquecido, ou arrefecido, a uma velocidade programada, as temperaturas da amostra e da referência aumentam, ou diminuem, uniformemente. Durante uma transformação (transição de fase, reacção, fusão, etc.) a amostra liberta ou absorve energia calorífica o que provoca alterações do fluxo de energia calorífica através do disco e, conseqüentemente, variações na diferença de temperatura entre a amostra e a referência permitindo a estimativa da entalpia associada a essa transformação [58],[60].

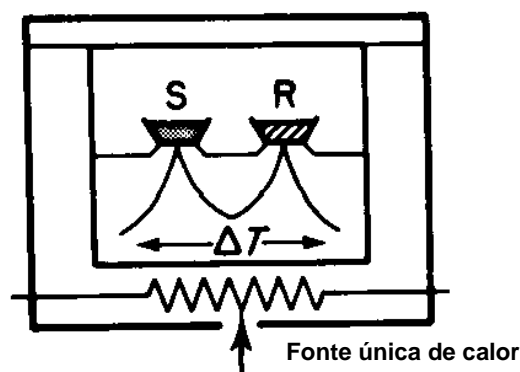


Figura 66. Representação esquemática de um equipamento de DSC de fluxo de energia calorífica [60].

Anexo III – Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho detecta as vibrações características das ligações de um dado grupo funcional de uma amostra [64]. A temperaturas acima do zero absoluto, todos os átomos de uma molécula estão em constante vibração. Os principais modos de vibração são o de extensão (stretching) e o angular (bending), e estão ilustrados na Figura 67 [65]. Quando a frequência destes movimentos vibratórios iguala a frequência da radiação infravermelha incidente, a molécula absorve a radiação. A energia associada é convertida em movimentos vibracionais característicos de cada grupo funcional, uma vez que, como já referido, cada um destes absorve somente frequências específicas da radiação infravermelha [65], criando um “impressão digital” da molécula [45],[66]-[72].

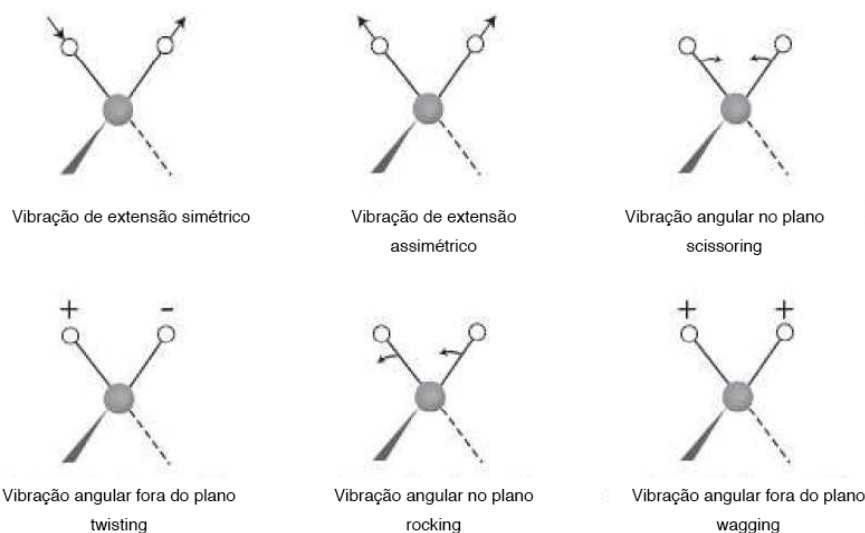


Figura 67. Modos de vibração de moléculas, exemplificados para o grupo CH_2 [65].

Consequentemente, a correlação entre o número de onda e a estrutura química é utilizada para identificar os grupos químicos. As posições das bandas que cada grupo absorve são constantes, independentemente do efeito da temperatura, da pressão ou da alterações moleculares noutras zonas da molécula, que não os grupos funcionais [64]. Na Tabela 17 são listados alguns valores de absorção no infravermelho para vários grupos funcionais.

Tabela 17. Faixas de absorção características de diversos grupos funcionais [45],[68],[69].

Ligação	Grupo Funcional	Modo Vibracional	Frequências de Absorção (cm ⁻¹)	Intensidade
C-H	Alcanos	Extensão	2850-3000	Forte
	Alcenos	Extensão	3010-3100	Média
	Alcinos	Extensão	3300	Forte (pico aguçado)
	Aromáticos	Extensão	3000-3100	Média
	Aldeídos	Extensão	2820-2850 e 2720-2750	Média (dois picos)
C-C	Alcenos	Extensão	1620-1680	Variável
	Alcinos	Extensão	2100-2260	Variável
	Aromáticos	Extensão	1400-1600	Média a fraca (múltiplas bandas)
C=O	Carbonilo	Extensão	1670-1820	Forte
	Aldeídos	Extensão	1720-1740	Forte
	Cetonas (aciclicas)	Extensão	1705-1725	Forte
	Ácidos Carboxílicos	Extensão	1700-1725	Forte
	Amidas	Extensão	1640-1690	Forte
	Anidridos	Extensão	170-1775 e 1800-1830	Duas bandas
	Ésteres	Extensão	1735-1750	Forte
O-H	Álcoois	Extensão (ligado a um H)	3200-3600	Forte (pico largo)
	Ácidos Carboxílicos	Extensão	1210-1320	Forte
N-H	Aminas Primárias	Extensão	3250-3400	Média (duas bandas)
		Angular	1580-1650	Média
	Aminas Secundárias	Extensão	3250-3400	Fraca (banda única)
	Amidas	Extensão	3100-3500	Média
C-O	Álcoois	Extensão	1050-1150	Forte
	Éteres	Extensão	1000-1300	Forte
	Ácidos Carboxílicos	Extensão	1210-1320	Forte
	Ésteres	Extensão	1000-1300	Duas bandas ou mais
C-N	Aminas	Extensão	1080-1360	Média a fraca
	Nitrilo (ligação C≡N)	Extensão	2210-2260	Média

Os primeiros equipamentos de espectroscopia de infravermelhos eram do tipo dispersivo, que utilizava um prisma e um monocromador. No entanto, estes exibem uma

baixa velocidade de varrimento e uma reduzida sensibilidade quando comparados com os equipamentos FTIR. Estes são, por isso, mais utilizados actualmente. Num espectrofotómetro FTIR, o espectro é obtido por mediação em simultâneo de todas as frequências na gama infravermelha. Esta medição é executada por um interferómetro, que recolhe o interferograma de uma amostra, que é adquirido e digitalizado pelo espectrofotómetro. Neste efectua-se uma transformada de Fourier sobre os dados obtidos, da qual resulta um espectro único, semelhante aos obtidos pela espectroscopia de infravermelhos dispersiva [64].

O funcionamento de um espectrofotómetro FTIR está esquematizado na Figura 68. O feixe infravermelho incidente é dividido em outros dois feixes, em que um deles é reflectido por um espelho que se encontra fixo, enquanto que o outro feixe é reflectido por um espelho que se desloca uma pequena distância, desde o ponto de divisão do feixe incidente. Os feixes reflectidos de ambos os espelhos recombina-se, e este sinal resultante da interferência de feixes designa-se por interferograma. O sinal do interferograma é reflectido na amostra ou transmitido através desta. Após a interacção com a amostra, o sinal é único e característico da amostra. O feixe é então captado e medido pelo detector. No entanto, este interferograma detectado não pode ser interpretado directamente, tem de ser decodificado por meio de uma ferramenta matemática, no caso a transformada de Fourier. Este cálculo é realizado num computador, que fornece um gráfico com absorvância ou transmitância em função do número de onda [65]-[67].

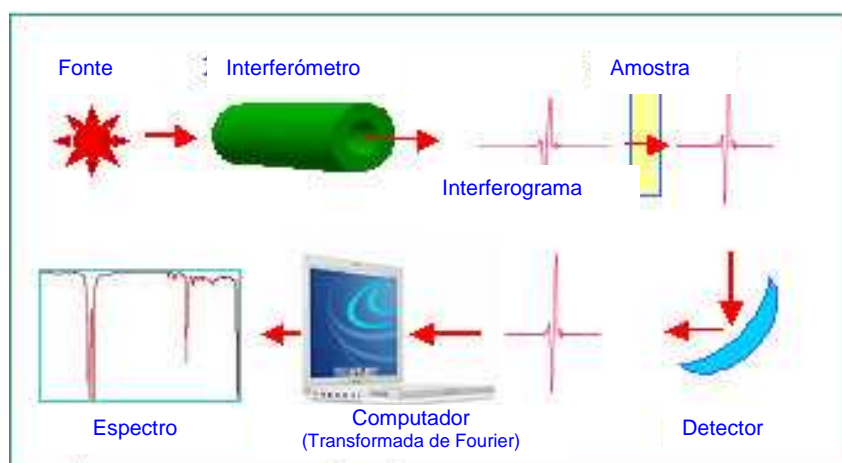


Figura 68. Representação esquemática de um equipamento de FTIR [64].

Um espectro obtido sem amostra, por um feixe único é designado por espectro de fundo, que é induzido pelas condições do equipamento e do ambiente. As bandas características próximas de 3500 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} são atribuídas ao vapor de água e as

próximas de 2350 cm^{-1} , 1337 cm^{-1} e 667 cm^{-1} [73] são imputadas ao dióxido de carbono. Na análise de amostras por FTIR deve ser sempre gerado um espectro de fundo, para eliminar estas contribuições, normalizando o espectro da amostra face ao de fundo [64].

Como referido anteriormente, os ensaios foram realizados com uma célula de reflectância total atenuada (ATR). Este acessório é normalmente utilizado em amostras que não podem ser examinadas pelo método de transmissão [70]. É apropriado para o estudo de amostras no estado sólido ou líquido, que tenham espessura reduzida ou que absorvam demasiado intensamente quando analisados por espectroscopia de transmitância [71], incluindo filmes, revestimentos, pós, adesivos, polímeros e soluções aquosas. A ATR exige pouca ou nenhuma preparação das amostras [65]. Num espectrofotómetro ATR tem de existir um contacto muito próximo entre a amostra e a superfície do cristal. Daí que a amostra seja, normalmente, prensada contra o cristal, de modo a garantir um perfeito contacto entre a superfície da amostra e o cristal [71],[72].

Na espectroscopia FTIR com célula ATR, a radiação infravermelha emitida atravessa um cristal com elevado índice de refração, como por exemplo o zinco-selénio (ZnSe) ou o germânio (Ge) [65], o que faz com que o feixe seja reflectido várias vezes no interior da célula ATR, formando-se uma onda superficial, isto é, que se propaga paralelamente à interface, designada como onda evanescente, como esquematizado na Figura 69 [72],[74],[75]. A profundidade da penetração da radiação na amostra e o número total de reflexões ao longo do cristal podem ser controlados pela variação do ângulo de incidência, assim como pela selecção do tipo de cristal [65],[71].

O feixe de radiação perde energia no comprimento de onda em que material da amostra absorve. Após este processo, a radiação atenuada resultante é direccionada do cristal para o percurso normal do feixe no espectrofotómetro sendo medida pelo detector, originando o espectro da amostra [45], [65]-[71].

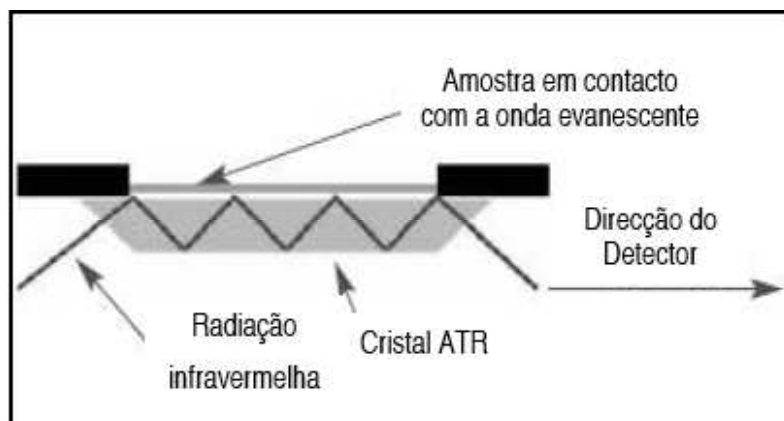


Figura 69. Representação esquemática do funcionamento de uma célula ATR [71].